

Studien über die Laktokritmethode und ihre Verwendungsfähigkeit als selbständige Methode zur Bestimmung des Fettgehalts in Kuhmilch.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde,

von der

philosophischen Fakultät der Albertus-Universität

zu Königsberg i. Pr.

genehmigt

und

am Sonnabend den 17. Juni 1893, mittags 12 Uhr,

mit den beigelegten Thesen öffentlich verteidigt

von

Martin Ekenberg,

Chemiker aus Stockholm.

Opponenten:

· **Ernst Gutzeit, Dr. phil.**

Johannes Nisius, cand. philos.

Königsberg.

Hartungsche Buchdruckerei.

Herrn Professor Dr. W. Fleischmann

an der Albertus-Universität zu Königsberg i. Pr.

in grösster Verehrung gewidmet

vom

Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Das Princip der quantitativen Bestimmung des MilCHFettes mit dem seit 1886 in Fachkreisen allgemein bekannten de Lavalschen Laktokrit besteht bekanntlich darin, dass eine bestimmte Milchmenge mit einer Substanz, die alle Bestandteile der Milch mit Ausnahme des Fettes löst, versetzt wird, worauf ein aliquoter Teil des Gemisches in einem „Prüfer“ mit kapillarem Messrohr — zur Aufnahme des dabei abgeschiedenen Fettes — centrifugiert wird. Die Substanz, die dazu diente, das Fett sozusagen frei zu machen, war früher mit 5proc. Schwefelsäure versetzter Eisessig. Ohne Zusatz eines derartigen Körpers scheidet sich, wie bekannt, beim Centrifugieren kein reines Fett, sondern nur das als Rahm bekannte Gemisch ab. Das kapillare Messrohr des Prüfers konnte nur mit einer empirischen Graduierung versehen werden, da eine solche, welche berechnet war mit Hilfe der nötigen physikalischen Konstanten, Resultate lieferte, die offenbar unrichtig waren. Man war also darauf angewiesen, die mit dem Laktokrit erhaltenen Werte mit den sich aus der Gewichtsanalyse ergebenden zu vergleichen und danach die Skala zu bestimmen. Die Ursache, dass sich die Graduierung nicht berechnen lässt, liegt, wie sich aus meinen Untersuchungen ergab, in den Eigenschaften des obengenannten Lösungsmittels.

Die Eisessigschwefelsäuremischung liess nämlich nicht, wie man vorausgesetzt, das Fett unberührt, sondern löste und zerlegte einen Teil, während das übrig bleibende Fett, welches sich beim Centrifugieren abscheidet, seinerseits nicht unbedeutende Mengen Eisessig enthält. Ferner zeigte sich, dass bei Untersuchung von älterer Milch und Milch mit kleinen Fettkügelchen (Magermilch) mehr Fett gelöst wurde als beim Prüfen frischer Milch, ja, dass separierte Milch*) auf diese Weise gar nicht untersucht werden kann — die Abscheidung war gleich Null.

Das Verhältnis zwischen der Menge des gelösten und zersetzten Fettes zu dem wirklichen Fettgehalt der Milch ist indessen ein einigermaßen konstantes, so dass ein Laktokrit unter Anwendung von Essigsäure und mit empirischer Graduierung für viele praktische Zwecke befriedigende Resultate geben konnte.

Da die Essigsäure ausserdem mehrere sich beim Arbeiten sehr lästig erweisende Eigenschaften, z. B. starken Geruch und ätzende Wirkung, besitzt, wurde sie bekanntlich neuerdings ersetzt durch die von diesen Übelständen freie Äthylidenmilchsäure (auch Aldehydsäure genannt), welche letztere in jeder Hinsicht den Anforderungen entspricht, die man an den Körper stellen muss, welcher zur Milch zugesetzt wird, um beim Centrifugieren reines Fett zu erhalten.

Die Äthylidenmilchsäure löst das Kasein leicht, vollständig und ohne Klumpenbildung, wie sich ergibt, wenn man Milch zu einer überschüssigen Menge erwärmter Säure — nicht umgekehrt — unter Umrühren zufügt. Die so erhaltene Lösung ist indessen so dickflüssig, dass sie durch Centrifugieren mit der bei Anwendung der de Lavalschen Stative grössten zulässigen

*) Fettgehalt 0,08—0,30 pCt.

Rotationsgeschwindigkeit allein die Fettkügelchen nicht vollständig zusammenfliessen lässt. Um die Lösung leichtflüssiger zu machen, versetzte ich dieselbe mit Salzsäure, resp. Chlorwasserstoffabgebenden Chloriden (Eisenchlorid, Natriumchlorid etc.), und zwar mit einer solchen Menge, dass 2—3 pCt. HCl zur Wirkung kamen.**) Chlorwasserstoff unterstützt ferner die Lösung schleimartiger Körper, die nach neueren Untersuchungen in der Milch gefunden sind (vgl. w. u. S. 48). Zu bemerken ist, dass bis zu einem gewissen Grade ein grösserer Zusatz von HCl, als oben angegeben, die Löslichkeit des Kaseins beeinträchtigt. Beim Kochen unter Anwendung des oben genannten Gemisches führt die HCl das schon gelöste Kasein in peptonartige Körper über, aus deren leichtflüssiger Lösung sich das Fett vollständig auscentrifugieren lässt.

Durch die Einführung der Äthylidenmilchsäure wurde die Laktokritmethode sehr empfindlich. Mittels sorgfältig justierter und nach der chemischen Analyse empirisch graduierter Prüfer erhielt man stets gut übereinstimmende Resultate, was vollständig durch die Untersuchungen der Herren Professoren L. F. Nilson, Stockholm,**) und W. Fleischmann, Königsberg, u. a. bestätigt wurde.

Da zu den Vorzügen der Äthylidenmilchsäure auch der gehört, das Fett ganz unangegriffen zu lassen, kann man auch Magermilch mit ganz kleinen Fettkügelchen, z. B. stark separierte Milch mit einem Fettgehalt von nur 0,07 bis 0,10 pCt., ja sogar saure Milch untersuchen.***)

*) Es hat sich erwiesen, dass auch ein Zusatz von einigen Procenten Schwefelsäure denselben Dienst leisten kann.

**) Chem. Ztg. Nr. 37. 1891.

***) M. Ekenberg, Chem. Ztg. Nr. 70. 1891.

Es war nach dem Ausgeführten zu erwarten, nach Bestimmung der erforderlichen physikalischen Konstanten eine selbständige Methode zu erhalten, mit deren Hilfe andere Methoden kontrolliert werden konnten.

Zu diesem Zwecke habe ich seit 1890 mit kurzen Unterbrechungen fortlaufende Untersuchungen angestellt, deren Resultate ich im folgenden vorlege.

Wenn die Laktokritmethode, in der sowohl Milch als Fett gemessen wird, mit der Gewichtsanalyse übereinstimmende Resultate liefern soll, so muss das abgeschiedene Fett folgenden Ansprüchen genügen:

- a) sich vollständig abscheiden lassen;
- b) frei von allen Verunreinigungen sein;
- c) in jedem Falle gleiches specifisches Gewicht bei der bestimmten Ablesungstemperatur aufweisen;
- d) scharf abgelesen werden können;

wobei

- e) die Kontraktion, welche beim Mischen von Milch und Äthylidenmilchsäure eintritt, sowie
- f) das relative Volum dieser Mischung bei 60° C. nicht wesentlich variieren darf.

Die Forderungen unter e) und f) kommen nur in Betracht bei Benutzung von Metallprüfern, bei denen nur ein aliquoter Teil der schon abgemessenen Milch zum Centrifugieren entnommen wird, dagegen nicht bei den gläsernen flaschenförmigen Prüfern (s. w. u. S. 42).

Dass eine MilCHFettbestimmungs-Methode, die auf Messungen basiert, bei Erfüllung obiger Anforderungen genaue Bestimmungen der Menge des Fettes zulässt, ist wohl unbestreitbar. Das Messen ist an und für sich eine genauere Operation als das Wiegen, da man die Masse viel kleinerer Körper durch Ausmessen (z. B. durch das Mikroskop) als durch Wiegen bestimmen kann. So kann z. B. eine Quantität von 0,0005 g Fett mit aller Genauigkeit in einem Kapillarrohr ausgemessen werden, während die Gewichtsbestimmung einer solchen Quantität mittelst Wägung eine sehr missliche ist.

A. Wird bei der Laktokritmethode das MilCHFett vollständig abgeschieden?

Die Abscheidung des MilCHFettes geschieht bekanntlich bei der in Rede stehenden Methode durch Centrifugieren der mit Säure versetzten Milch.

Eine vollständige Ausscheidung des Fettes ist demnach abhängig von:

1. der Konstruktion des Prüfers;
2. der Viscosität der Säure-Milchmischung;
3. der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe, in der die gefüllten Prüfer centrifugiert werden.

1. Der Prüfer muss erstens so konstruiert sein, dass das Fett ungehindert in das Messrohr eintreten kann. Der kleinste Vorsprung im Innern des Prüfers



Fig. I. Flaschenlaktokritprüfer.



Fig. II. Pipette zum Flaschenlaktokritprüfer.

könnte etwas Fett zurückhalten und so Fehler bedingen. Aus diesem Grunde hat der Prüfer die Form einer Flasche erhalten, wie Fig. I zeigt. Die Wandung des Konus **b** hat eine solche Neigung, dass die Fettkügelchen

in das Messrohr **a** eingeleiten können. Diese ihre ursprüngliche Form haben die Prüfer seit dem Jahre 1886 beibehalten, ausser dass der Boden **d** abnehmbar gemacht wurde. Während ferner die ersten Prüfer ganz und gar aus Glas bestanden, wurde später der Körper des Prüfers aus versilberter und platinierter Bronze und nur das Messrohr aus Glas angefertigt. In die oben genannten Glasflaschen wurde das Säure-Milchgemisch durch den Hals eingeführt, bei den Metallprüfern hingegen durch die Bodenöffnung **d**. Den Durchschnitt eines solchen Metallprüfers veranschaulicht Fig. III, und ein Stativ mit Scheibe zum Centrifugieren ist in Fig. IV zu sehen. Die Packung bei **c** besteht aus einem 0,3 mm starken Bleiplättchen, das durch einen (beim Gebrauch entstehenden) Überzug von Bleichlorid eine vollständige Abdichtung herbeiführt. Die Öffnung an der Spitze des Konus bei **c** hat einen um eine Kleinigkeit geringeren Durchmesser als das Loch des Bleiplättchens, und jenes wiederum ist kleiner, als die Weite des gläsernen Messröhrchens. Auf diese Weise wird jeder Vorsprung, der einen Teil der Fettkügelchen zurückhalten könnte, vermieden.

2. Wenn die als Lösungsmittel verwandte Äthylidenmilchsäure — wie oben erwähnt — mit Salzsäure versetzt wird, erhält man bei Temperaturen über 30° eine so dünnflüssige Säure-Milchmischung, dass eine Abschei-

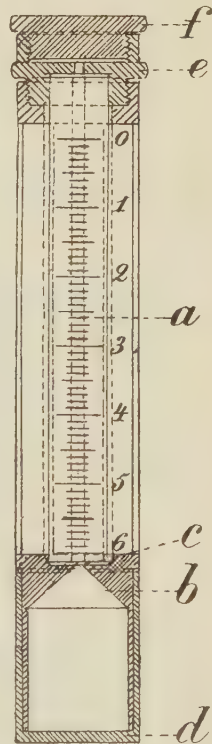


Fig. III. Metalllaktokritprüfer
im Durchschnitt.

dung des Fettes vor sich gehen kann. Das lässt sich durch Untersuchung des nach dem Centrifugieren rückständigen Serums leicht nachweisen. Dasselbe ist eine vollkommen klare, fettfreie Lösung.*)

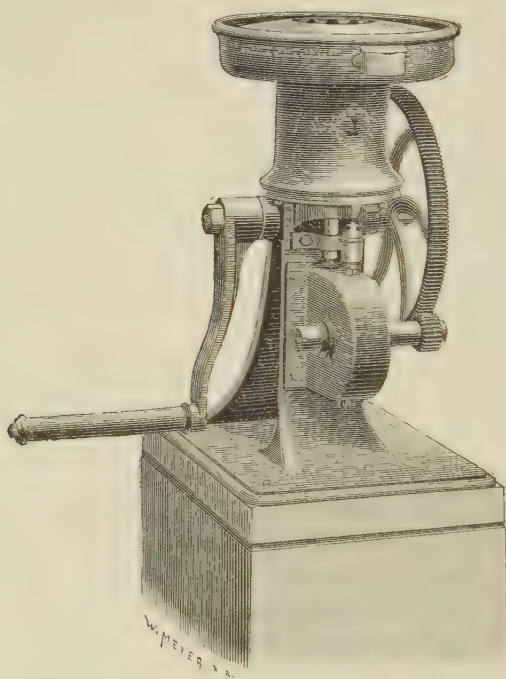


Fig. IV. Stativ mit Scheibe zum Centrifugieren der Metallprüfer.

Die angewandte Centrifugierungstemperatur ist 60° C., da je höher die Temperatur, desto dünnflüssiger das Gemisch, über 60° aber aus praktischen Gründen nicht hinausgegangen werden darf. Bei 40° C. ist die

*) Mitteltst des Mikroskops kann man beim Durchmustern grösserer Mengen des Serums zuweilen zerstreute Fettkügelchen vom kleinsten Durchmesser finden: ihre Gesamtmenge kommt aber in keiner Weise in Betracht.

Lösung schon etwas dickflüssig und bei 30° und darunter ist sie von so hoher Viscosität, dass sich das Fett nur mit Schwierigkeit abscheiden lässt. Ausserdem beginnt bei 25° bis 30° C. das gelöste Kasein auszufallen.

3. Was schliesslich die Rotationsgeschwindigkeit der Laktokritscheibe anbetrifft, so muss sie, nach den angestellten Beobachtungen, mindestens 3000 Umdrehungen per Minute betragen, um das Fett vollständig abzuscheiden.

In ein Separatorstativ eingestellt, macht die Scheibe 6 bis 7000, in ein Handlaktokritstativ gestellt, 4 bis 5000 Touren pro Minute. Die zahlreich angestellten Untersuchungen haben ergeben, dass diese Geschwindigkeit notwendig ist, um die allerkleinsten Fettkügelchen, die z. B. im Separator kaum zum Aufrahmen zu bringen sind, in das Messrohr des Prüfers eintreten zu lassen. *)

Dass der Laktokrit der Anforderung, das Fett vollständig abzuscheiden, genügt, geht aus der Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit denen der Gewichtsanalyse (näheres s. w. u.) hervor, und daraus, dass auch stark separierte Magermilch mit einem Gehalt von nur 0,05 bis 0,09 pCt. Fett mit ihm untersucht werden kann.

B. Wird bei der Laktokritmethode das MilCHFett in reinem Zustande abgeschieden?

In Bezug auf seine Reinheit ist das Fett, welches sich beim Centrifugieren von mit Äthylidenmilchsäure

*) Der Amerikaner Babcock, der MilCHFettbestimmungen nach dem Princip des Laktokrits und mit Fläschchen gleich den Vorgängern der jetzt benutzten Laktokritprüfer ausführt, wendet unter Einhalten ungefähr derselben Zeit wie beim Laktokritverfahren nur 800 Touren pro Minute an und erhält dadurch keine vollständige Abscheidung des Fettes.

gemischter und 15 bis 20 Minuten gekochter Milch abscheidet, Gegenstand ausgedehnter und genauer Untersuchungen gewesen. Grössere Mengen von Fett erhielt ich durch Kochen und Centrifugieren von mit Äthylidenmilchsäure versetztem Rahm. Der letztere wurde durch starkes Centrifugieren mittelst eines Alpha-Separators sowohl aus homogener*) als gemischter Milch erhalten. Da bekanntlich der Alpha-Separator bis 0,05—0,10 pCt. entrahmt, kann das aus dem Rahm erhaltene Fett als Repräsentant der ganzen in der Milch vorhandenen Fettmenge betrachtet werden. Mit einem Gemisch von Säure und Rahm beschickte Gläser à 120 ccm wurden dann unter Erwärmen in einer Bechercentrifuge mit 6 bis 7000 Touren centrifugiert. Um Fettkuchen, die sich von der Säure leicht und ohne Verunreinigung abheben lassen, zu erhalten, wurde, nachdem sich das Fett abgeschieden, die Centrifuge während des Ganges abgekühlt. Die Form der Gläser für die Bechercentrifuge wurde so gewählt, dass die entstehenden Fetteylinder dasselbe Verhältnis zwischen Höhe und Durchmesser aufwiesen, wie die im Kapillarrohr des Laktokritprüfers entstehende Fettsäule. Jeder so dargestellte Fetteylinder wog circa 5 g. Die unter dem Fetteylinder befindliche Serumlösung war vollkommen klar und durchsichtig.***) Zwischen dem Serum und dem eigentlichen Fetteylinder befindet sich ein dem letzteren anhaftendes dünnes Lager von Fettkügelchen, die aus rein mechanischen Ursachen nicht zusammengefloßen sind. Dieses Fettlager (entsprechend 1 bis 1,5 pCt. des ganzen Cylinders) wurde nebst dem daran unmittelbar anstossenden Fett abgeschnitten und die übrigbleibende Fettmenge mit Wasser abgespült.

*) d. h. von einer Kuh stammenden Milch.

**) Hier wie bei allen in dieser Arbeit erwähnten Versuchen wurde chemisch reine Äthylidenmilchsäure-Salzsäuremischung verwendet.

Das so erhaltene Fett war im geschmolzenen Zustande vollständig klar und von derselben Farbe wie ein Fett, das durch Extraktion mit Äther aus mit Sand bei 100° C. eingetrocknetem Rahm, der von derselben Milch stammte, dargestellt wurde. Der Kürze halber sei es gestattet, im folgenden die beiden Fette als Säurefett und Ätherfett zu bezeichnen.

Geschmack und Geruch des Säurefettes waren vollkommen gleich dem aus ungesalzener Butter ausgeschmolzenen Fette. Das Ätherfett dagegen hatte einen scharfen, unangenehmen Geschmack, welcher die Gegenwart eines bei 98 bis 100° C. nicht vollständig flüchtigen, als Verunreinigung im Äther vorkommenden Körpers anzeigte, trotzdem bester Äther (entsprechend der Vorschrift der Pharm. Germ.) angewendet wurde.

Die Reaktion des Säurefettes war neutral: Warmes Wasser mit dem betreffenden Fett geschüttelt, zeigte keine Reaktion auf Lakmuspapier. In einem Falle, da das Fett aus 2 bis 3 Tage alter Milch gewonnen war, wurde saure Reaktion erhalten, was wahrscheinlich auf der Gegenwart von flüchtigen freien Fettsäuren beruhte, da das Wasser nach dem Aufkochen nicht mehr sauer reagierte. Da so das Fett von Säure frei war, konnte es nicht gut Wasser enthalten. Eine Gewichtsverminderung, die beim Trocknen des Fettes im Luftbade bei 100° C. eintrat und 0,08 bis 0,10 pCt. betrug, konnte daher auf Weggang von flüchtigen Anteilen des Fettes zurückgeführt werden. Beim schnellen Erhitzen auf 110—120° C. entsteht keine bemerkenswerte Schaumbildung, während Öle und Fette mit einem Gehalt von nur 0,10 pCt. Wasser zu spritzen und zu schäumen pflegen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Aschengehaltes, der Gegenwart von Milchzucker und Stickstoff gab folgende Resultate:

α. Säurefett aus verschiedenen Milchproben:

	Spec. Gew. bei 40° C.	Aschengeh. pCt.	Stickstoff.	Zucker.
a)	0,9038	0,0066	fehlte	fehlte
b)	0,9036	0,0058	„	„
c)	0,9041	0,0086	„	„
d)	0,9044	0,0051	„	„

β. Ätherfett aus den entsprechenden Milchproben.

	Spec. Gew. bei 40° C.	Aschengeh. pCt.	Stickstoff.	Zucker.
a)	0,9044	0,0125	{ nicht nach- zuweisen.	Spuren
b)	0,9050	0,0093	„	{ nicht nach- zuweisen.
c)	0,9035	0,0109	Spuren	„
d)	0,9039	0,0140	{ nicht nach- zuweisen.	Spuren.

Zur Untersuchung des Aschengehalts wurden 6 bis 10 g Fett angewandt. zur Stickstoffbestimmung 3 g. zur Milchzuckerbestimmung 10 g. Ausgeführt wurde die Stickstoffbestimmung auf das sorgfältigste nach der Methode von Kjeldahl und das gebildete Ammoniak qualitativ durch Nessler's Reagens nachgewiesen. Auf Milchzucker wurde untersucht in der Weise, dass 10 g Fett mit schwach sodahaltigem Wasser behandelt, die Flüssigkeit angesäuert, eingedunstet und mit Fehling'scher Lösung geprüft wurde. Die Proben **a** und **d** des Ätherfettes zeigten dabei deutliche Reaktion auf Zucker.

Vorstehende Untersuchungen haben also zu dem Resultat geführt, dass ein Fett, welches durch Kochen von Milch mit Milchsäure erhalten, hinsichtlich seiner Reinheit dem durch Extraktion von eingetrockneter Milch mittelst Äther erhaltenen durchaus zu vergleichen, ja dass das erstere reiner als das letztere ist.

C. Untersuchungen über das specifische Gewicht des Milchfettes.

Die dritte und wichtigste Anforderung, die oben an die Laktokritmethode gestellt wurde, war die, dass das specifische Gewicht des abgeschiedenen Fettes bei der Ablesungstemperatur immer denselben Wert oder nur so geringe Differenzen aufweisen dürfte, dass letztere für praktische Zwecke, die eine Übereinstimmung des Fettgehaltes innerhalb 0,05 pCt. verlangen, von keiner Bedeutung sind. Aus schon bekannten Untersuchungen weiss man, dass das specifische Gewicht des geschmolzenen Butterfettes, herrührend von Butter verschiedensten Ursprungs, innerhalb sehr enger Grenzen, besonders bei 100° C., variiert. Es war daher anzunehmen, dass auch Milchfett ein ähnliches Verhalten zeigen würde.

Bevor ich eine grössere Anzahl Bestimmungen des specifischen Gewichts ausführte, war zu entscheiden, welche Temperatur für das Ablesen (Aufmessen) des Fettes am zweckmässigsten war. Praktische Gründe scheinen zunächst für die Wahl der Zimmertemperatur — d. h. 16° bis 18° C. — als Ablesungstemperatur zu sprechen; es erwies sich aber als unmöglich, bei der Untersuchung verschiedener Teile derselben Fettprobe auch nur annähernd gleiche Werte zu erhalten, z. B. ergab sich folgendes:

	Spec. Gewicht bei $\frac{+ 18^{\circ}}{+ 40}$ Cels.		
	1. Best.	2. Best.	3. Best.
Fettprobe a	0,9152	0,9286	0,9464
„ b	0,9410	0,9180	0,9350

Die Bestimmungen geschahen derart, dass ein Flaschenpyknometer von niedriger Form, ungefähr bis zur Hälfte mit geschmolzenem Fett angefüllt, eine Stunde nach dem Erstarren des Fettes im Wasserbade auf 18° C.

gebracht und dann gewogen wurde. Danach wurde der Pyknometer mit schwachem Alkohol von 18° C. und bekanntem specifischen Gewicht aufgefüllt und noch einmal gewogen. Nach jeder Bestimmung wurde der Pyknometer vollständig gereinigt und ein neuer Teil derselben Fettprobe angewandt. Das specifische Gewicht des Fettes wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\frac{f}{V - \frac{A}{A^I}} = x,$$

worin V = Voluminhalt des Pyknometers bei 18° C.

A = Abs. Gewicht des Alkohols in Gramm,

A^I = Spec. Gewicht des Alkohols bei $\frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.

f = Gewicht des Fettes in Gramm.

Die Methode ist an und für sich durchaus zuverlässig, wovon ich mich durch Bestimmung des specifischen Gewichts bei 10 bis 20° C. von Vaseline, Ceresin u. a. nicht krystallisierbarer Körper mittelst derselben überzeugt habe.

Bei der ersten Bestimmung der Probe **a** wurde schnell, bei der dritten dagegen langsam abgekühlt, und hat man also Grund anzunehmen, dass gerade dieser Umstand das Resultat beeinflusste. Wurde die Fettprobe **a** in ein schmales Rohr eingeführt, so erhielt man:

bei rascher	Abkühlung	0,9082	bei	$\begin{matrix} + & 18^{\circ} \\ + & 4^{\circ} \end{matrix}$
„ langsamer	„	0,9140	„	„

Im letzteren Falle zeigte das Fett deutlich krystallinische Struktur.

Beim Einfüllen in eine graduierte Kugelpipette wurde erhalten:

bei rascher	Abkühlung	0,8910	bei	$\begin{matrix} + & 18^{\circ} \\ + & 4^{\circ} \end{matrix}$
„ langsamer	„	0,9416	„	„

Das specifische Gewicht des Fettes scheint also beim Erstarren je nach der Schnelligkeit des Abkühlens, sowie nach der Form des einschliessenden Gefässes zu variieren.

Infolgedessen wahrscheinlich sind auch die von verschiedenen Forschern für Butterfett angegebenen Werte*) sehr verschieden:

Heeren 0,9240 bei 17,5° C.

Hager 0,9360—0,9400 bei 15°—16° C.

Asbôth 0,8705—0,9111 „ 15°—30° C.

Bohr**) 0,9490—0,9960 „ 15° C.

Natürlicherweise konnte unter solchen Umständen eine Messung des Fettes im erstarrten Zustande gar nicht in Frage kommen.

Bestimmungen des specifischen Gewichtes bei Temperaturen bis 100° C. ergaben, dass unterhalb des Schmelzpunktes und ebenso etwas oberhalb desselben konstante Werte nicht erhalten werden konnten, wie folgende Tabelle zeigt:

Milchfett a.

° C.	I. Best.	II. Best.	III. Best.
25	0,9207	0,9106	0,9158
28	0,9168	0,9126	0,9075
30	0,9010	0,9099	0,9076
35	0,9061	0,9075	0,9071
40	0,9039	0,9040	0,9038
45	0,9008	0,9008	—
50	0,8976	0,8977	—
55	0,8944	0,8946	—
60	0,8908	0,8907	—
65	0,8880	0,8881	—
70	0,8848	0,8848	—
80	0,8784	0,8785	—
90	0,8720	0,8721	—

*) Vergleiche Fleischmann, Dam, Lex. d. Verf. Art. Butter.

**) Vergleiche Hammarsten, Lehrb. d. Physiol. Chemie S. 254.

Weitere Bestimmungen mit vier anderen Fettproben gaben ähnliche Resultate, d. h. unter 40° erhielt man grosse Variationen im specifischen Gewicht, wie aus folgenden Beobachtungsreihen zu ersehen:

Milchfett b.

° C.	Probe I, dargestellt	Probe II, dargestellt
	mit Säure	mit Äther
25	0,9136	0,9122
30	0,9118	0,9106
35	0,9072	0,9068
40	0,9042	0,9046
45	0,9010	0,9011
50	0,8975	0,8978
55	0,8942	0,8946
60	0,8911	0,8914

Milchfett c.

° C.	Probe I, dargestellt	Probe II, dargestellt
	mit Säure	mit Äther
25	0,9118	0,9131
30	0,9099	0,9111
35	0,9080	0,9069
40	0,9048	0,9060
45	0,9105	0,9012
50	0,8969	0,8980
55	0,8941	0,8948
60	0,8910	0,8906

Die Bestimmungen bei 45° C. und darüber bis 90° C. inklusive wurden angestellt mit einer für diesen Zweck eigens angefertigten und justierten Mohr-Westphalschen Wage unter Korrektion für die Ausdehnung des Senkkörpers. Der letztere, von 10 ccm Voluminhalt, war aufgehängt mittelst eines feinen Platindrahtes von einer solchen Länge, dass die Wage vollständig vor der Ausstrahlung des Ölbadcs, in dem die

Fettproben geschmolzen erhalten wurden, geschützt war. Die Temperaturen wurden abgelesen an einem in $1/5^{\circ}$ C. geteilten Thermometer, kontrolliert in der königl. phys.-techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg.

Die Bestimmungen des specifischen Gewichts bei $25-40^{\circ}$ C. wurden ausgeführt mit Hilfe eines Flaschenpyknometers, der gefüllt wurde in einem sogenannten doppelten Wasserbade von gewünschter Temperatur. Zu diesen Bestimmungen konnte Mohrs obengenannte Wage nicht benutzt werden, weil das Fett bei der genannten Temperatur nicht hinreichend dünnflüssig war.

Aus Gründen, oben unter **A** erwähnt, war eine Centrifugierungstemperatur von 60° C. gewählt worden. Diese kann nun, wie aus oben mitgetheilten Tabellen zu ersehen, zweckmässigerweise auch als Ablesungstemperatur verwendet werden: Denn diese Temperatur liegt genügend oberhalb des Schmelzpunktes, ohne dass die Anwendung derselben auf praktische Schwierigkeiten stösst.

Um die Grösse der Variationen im specifischen Gewicht des Milchfettes bei 60° C. kennen zu lernen, wurden Bestimmungen mit Fett aus homogener sowohl, als gemischter Milch ausgeführt, deren Resultate im Folgenden wiedergegeben werden:

Spec. Gew. bei $\frac{+ 60^{\circ}}{+ 40}$ C.

Sommer 1891.

11 Proben von Säurefett	}	max.	0,8915
aus gemischter		min.	0,8902
Milch		mittel	0,8908
8 Parallelproben Äther-	}	max.	0,8911
fett aus derselben		min.	0,8906
Milch		mittel	0,8909

Spec. Gew. bei $\pm \frac{60^0}{40}$ C.**Herbst 1891.**

6 Proben von Säurefett aus gemischter Milch	}	max.	0,8912
		min.	0,8904
		mittel	0,8910
6 Parallelproben Äther- fett aus derselben Milch	}	max.	0,8913
		min.	0,8904
		mittel	0,8907
4 Proben Säurefett aus homogener Milch von ostfries. Kühen	}	max.	0,8914
		min.	0,8909
		mittel	0,8902
4 Proben Ätherfett aus homogener Milch von ostfries. Kühen.	}	max.	0,8915
		min.	0,8911
		mittel	0,8913

Winter 1891—92.

9 Proben Säurefett aus gemischter Milch	}	max.	0,8910
		min.	0,8903
		mittel	0,8908
5 Parallelproben Äther- fett derselben Milch	}	max.	0,8917
		min.	0,8905
		mittel	0,8911
7 Proben Säurefett aus homogener Milch (5 von Kühen schwed. Landrasse und 2 von Ostfriesen)	}	max.	0,8915
		min.	0,8906
		mittel	0,8910

Frühling 1892.

4 Proben Säurefett aus gemischter Milch	}	max.	0,8912
		min.	0,8904
		mittel	0,8910
5 Proben Säurefett aus homogener Milch von Ayrshire-Jersey- Kühen	}	max.	0,8911
		min.	0,8906
		mittel	0,8909

4 Proben Ätherfett aus homogener Milch von Ayrshire-Jersey- Kühen	}	max.	0,8915
		min.	0,8909
		mittel	0,8912
Von allen 73 Be- stimmungen zu- sammen:	}	max.	0,8917
		min.	0,8902
		mittel*)	0,89095

Wiewohl alle diese Bestimmungen mittelst einer sehr empfindlichen Mohrschen Wage unter Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln angestellt wurden, war es doch wünschenswert, zur Kontrolle auch andere Methoden heranzuziehen. Durch die Zuvorkommenheit des Herrn Professor O. Petterson erhielt ich derartige Kontrollbestimmungen im Laboratorium der Stockholmer Hochschule ausgeführt. Diese Werte wurden mittelst eines Sprengelschen Pyknometers erhalten, welch letzterer in einem Thermostaten mit konstanter Temperatur gefüllt wurde. Die dergestalt unter Leitung des Herrn Professor Petterson durch zeitraubende Arbeit erhaltenen Resultate waren folgende:

Spec. Gewicht des Säure-
fettes bei $\frac{+ 59,50}{+ 40}$ C.

No. 1. Mischmilch	0,89119
„ 2. Homog. Milch v. Ostfriesen . .	0,89088
„ 3. „ „ „ „ . .	0,89154
„ 4. „ „ „ Ayrshire . .	0,89203
„ 5. „ „ „ „ . .	0,89204
„ 6. „ „ „ Jemtlands- rasse . .	0,89161
„ 7. „ „ „ Schwed. Land- rasse . .	0,89206
„ 8. „ „ „ Ostfriesen . .	0,89091

*) d. h. wahres Mittel aus allen Bestimmungen, also nicht Mittel aus obigen Mittelzahlen.

Parallelprobe zu No. 1

Aetherfett	0,89065
max.	0,89204
min.	0,89065
mittel	0,89143

Um diese Zahlen direkt mit den von mir oben angeführten vergleichbar zu machen, müssen sie um so viel verringert werden, als der Ausdehnung bei Erhöhung um $0,5^{\circ}$ C. entspricht. Nach den angeführten Bestimmungen — siehe oben — ist die Verminderung des spezifischen Gewichtes für je 5° C. zwischen 40° und 90° C. im Durchschnitt 0,00319 oder für $0,5$ 0,000319.

Wird demnach 0,000319 abgezogen, erhalten wir folgende spezifische Gewichte

	bei $\frac{+60}{+40}$ C.
max.	0,89172
min.	0,89033
mittel	0,89111

Werden die Pettersonschen Resultate mit den meinigen vereinigt, so erhalten wir folgende Zahlen:

max.	0,89172
min.	0,8902
mittel*)	0,89098

Die grösste gefundene Differenz zwischen max. und min. beträgt demnach 0,00152 oder die positive Abweichung vom Mittel + 0,00074, die negative — 0,00078.

Hiernach konnte als bewiesen angesehen werden, dass die Schwankungen des spezifischen Gewichtes für das Milchfett so geringe sind, dass sie auf die Messung der Fettsäule im Laktokritprüfer keinen merkbaren Einfluss ausüben können.

*) d. h. wahres Mittel.

Wie oben bemerkt wurde, wird für Fettbestimmungen eine Genauigkeit auf 0,05 pCt. verlangt. Nehmen wir nun an, dass ein Fett mit dem höchsten gefundenen spezifischen Gewicht vorliegt, das also eine Abweichung um $+ 0,00078$ von der Mittelzahl aufweist, so wird dieses pro ein Procent Fett ca. $0,0000078$ und auf 3 Procent ca. $0,0000234$ betragen, was eine zwanzigmal grössere Genauigkeit bedeutet, als verlangt wird.

Die erhaltene Mittelzahl von $0,89098$ wird als Basis für die Berechnung der Dimensionen des Prüfers unten benutzt werden.

D. Die Schärfe der Ablesung.

Oben bereits ist bemerkt worden, dass man mittelst einer chemischen Wage, die für $0,0001$ g empfindlich ist, unter gewöhnlichen Umständen nicht genauer als bis auf $0,0005$ g wiegen kann. *) Ausserdem wird die Sicherheit der Wägung u. a. dadurch beeinträchtigt, dass der zu wiegende Körper, etwa ein Glaskolben mit MilCHFett, mit den Händen angefasst wird, da letztere leicht gewichtsvermehrnde Substanzen abgeben können. Grosse Aufmerksamkeit und Übung sind erforderlich, um so scharfe Gewichtsbestimmungen wie die genannten zu erhalten. Mit blossem Auge schätzt man leicht bis auf fünftel Millimeter, daher kann das Fett, welches in einem Kapillarrohr von 1 mm Durchmesser eingeschlossen, so genau gemessen werden, als einer Wägung bis auf $0,00015$ g entspricht. Es geht daraus hervor, dass bei einer so scharfen Bestimmung der abgeschiedenen Fettmenge nur einige Gramm Milch zur Untersuchung angewandt zu werden brauchen. Nimmt man z. B. 2 g Milch, so entspricht ein Fünftel nun der Fettsäule $0,0075$ pCt. Fett. Da bekanntlich der Inhalt der Laktokritprüfer

*) Bei absoluten Gewichtsbestimmungen.

ca. 2,2 ccm beträgt und für die Untersuchung 10 ccm Milch abgemessen werden, von denen ein aliquoter Teil in die Prüfer gefüllt wird, muss man genügend scharfe Resultate erhalten, ja die Differenzen müssen sich innerhalb viel engerer Grenzen als gefordert (0,05 pCt.) bewegen.

Professor Nilson*) erreichte bereits mittelst empirisch graduierter Molkerei-Laktokritprüfer an 12 verschiedenen Proben ein und derselben Milch Übereinstimmungen von 0,01 bis 0,03 pCt.

Bei Verwendung der Flaschenprüfer mit nicht kapillarem Messrohr erhält man gröbere Ablesungen und muss daher grössere Milchmengen zur Erreichung derselben Genauigkeit anwenden, nämlich mindestens 5 ccm.

Wie wir bei der Darstellung der Fettcylinder (s. o. S. 10) zwischen dem Serum und dem Fett ein dünnes Lager von nicht zusammengetretenen Fettkügelchen konstatierten, ist auch am unteren Ende der Fettsäule im Messröhrchen des Laktokritprüfers bei Anwendung von Milchsäure eine analoge Bildung zu bemerken. Dieses Lager ist stets weiss, scharf begrenzt und erscheint sowohl bei Untersuchung von ganzer Milch als Magermilch. Bei Abmessung der Fettsäule ist dieses Lager von praktischem Nutzen, da es die Ablesung bedeutend erleichtert, indem der Anfang der Fettsäule scharf markiert und statt des Meniskus eine plane Fläche gebildet wird. Beim Fehlen dieses Lagers ist der Anfang der Fettsäule schwer zu finden, da sowohl das geschmolzene Fett als das Serum ziemlich gleiche Färbung und nahezu denselben Brechungsexponenten haben.

Die Schärfe der Ablesung wird ferner dadurch erhöht, dass ich auf beiden Seiten des Kapillarrohres eine korrespondierende Graduierung angebracht habe.

*) Chem. Ztg. No. 37. 1891.

Erleichtert wird schliesslich die Ablesung wesentlich durch die von mir angegebene Vorrichtung (f Fig. III S. 7) zum luftdichten Abschiessen des Prüfers, wodurch man die Fettsäule beliebig lange Zeit in unveränderter Lage erhalten kann.

E. Über die beim Mischen von Milch und Äthylidenmilchsäure auftretenden Kontraktionen.

Bei der Ausführung der Fettbestimmung mittelst des Laktokrits wird, wie schon erwähnt, die Milch abgemessen und in einem besonderen Gefäss mit dem gleichen Quantum Säure vermischt, davon aber nur ein aliquoter Teil in die Prüfer gebracht. Infolgedessen stand zu befürchten, dass die Resultate durch Variationen der bei verschiedener Milch eintretenden Kontraktionen unsicher werden konnte.

Um die Schwankungen der Kontraktionen kennen zu lernen, sind folgende Bestimmungen ausgeführt:

Milchsorte.	Fett- gehalt. pCt.	Spec. Gew. der Milch	Kontraktion pro Volumeinheit.
		bei $\frac{+15^0}{+40}$	$\left[\begin{array}{l} 1 \text{ vol. Säure gemischt mit} \\ 1 \text{ vol. Milch.} \end{array} \right]$
Ganze Milch ...	3,26	1,0312	0,00618
do. ...	3,70	1,0305	0,00617
Magermilch	1,12	1,0320	0,00620
do.	0,78	1,0328	0,00622
Magermilch vom			
Separator	0,20	1,0346	0,00621
Fettreiche Milch.	4,26	1,0294	0,00616
Milch mit Rahm			
vermischt	5,90	1,0290	0,00617
Magermilch vom			
Separator ...	0,12	1,0335	0,00625
do. ...	0,08	1,0346	0,00623

max. 0,00625

min. 0,00616

mittel 0,00621

Die Kontraktion (k) wurde berechnet durch Bestimmung des specifischen Gewichtes von Milch und Säure bei derselben Temperatur vor und nach dem Mischen und bezogen auf das unkontrahierte Volum bei 60° C. nach folgender Formel:

$$k = 1 - \frac{V^I}{V}$$

worin V^I = gefundenem Volum bei $\frac{+60^0}{+15^0}$ und V = berechnetem relativen Volum bei $\frac{+60^0}{+15^0}$ C.

Das relative Volum V^I wird aus folgender Gleichung erhalten:

$$V^I = \frac{0,5 m + 0,5 a}{S},$$

worin m und a die specifischen Gewichte von Milch. resp. Säure $\frac{+15^0}{+4^0}$ und S gefundenes spec. Gewicht der Mischung bei 60° bedeuten.

Das berechnete Volum (V) ist erhältlich aus:

$$V = \frac{m + a}{m^I + a^I}$$

worin m und m^I die specifischen Gewichte der Milch bei 15° resp. 60°, a und a^I die spec. Gewichte der Säure bei 15° resp. 60° bedeuten.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Mischung wurde dieselbe behandelt und erwärmt in gleicher Weise wie bei Ausführung der Laktokrituntersuchung.

Da schon beim Versetzen von einem Volum Säure mit 0.8 Volum Wasser eine Kontraktion von

0,0058 eintritt, muss hauptsächlich der Wassergehalt der Milch die Kontraktion bewirken. Da also der Gehalt der Milch an anderen Stoffen geringen oder keinen Einfluss auf die Kontraktion ausübt und da die Milch eine ziemlich konstante Zusammensetzung zeigt, wurden oben angeführte 8 Bestimmungen als ausreichend angesehen.

Wird nun die Mittelzahl zu Grunde gelegt, so haben wir 0,99379 als Faktor für das Volum der Säuremilchmischung nach der Kontraktion.

F. Über die Variationen des relativen Volums der Säuremilchmischung bei $\begin{matrix} + 60^{\circ} \\ + 15^{\circ} \end{matrix}$ C.

Würde eine homogene Flüssigkeit vorliegen, so könnte man die Variationen des relativen Volums ganz ausser acht lassen, da dieselben in einem solchen Falle keine nennenswerte Grösse erreichen. In der Milch aber kommt ein mechanisch beigemengter Körper — das Fett — vor, und zwar in wechselnder Menge. Ausserdem hat dasselbe einen sehr verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu dem der Flüssigkeit selbst. Es ist also anzunehmen, dass der Fettgehalt, wie er variiert, Verschiedenheiten in den relativen Volumen verursacht.

Um die Grösse dieser Variationen zu bestimmen, ist es nur nötig, die fettreichste und fettärmste Milch zu untersuchen, so weit sie bei Anwendung des Laktokrits in Betracht kommen kann. Diese Grenzen ergeben sich dadurch, dass die Laktokritprüfer nur einen Fettgehalt bis 6 pCt. anzeigen und die fettärmste Separatormagermilch 0,08 pCt. enthält.

Die Resultate einiger Volumbestimmungen waren:

Milchsorte.	Fett- gehalt. pCt.	Spec. Gew. der Milch	Relatives Volum bei + 60° + 15° + 4° { 1 vol. Säure gemischt mit 1 vol. Milch.
		bei + 15° + 4°	
Ganze Milch. . .	3,26	1,0312	1,02636
do. . .	3,70	1,0305	1,02639
Magermilch . . .	1,12	1,0320	1,02638
do. . .	0,78	1,0328	1,02634
Magermilch vom			
Separator . . .	0,20	1,0346	1,02635
do. . .	0,12	1,0335	1,02632
do. . .	0,08	1,0346	1,02633
Fetteiche Milch	4,26	1,0294	1,02639
Milch mit Rahm			
vermischt . . .	5,90	1,0290	1,02641
		max. 1,02641	
		min. 1,02632	
		mittel 1,026352	

Die höchste Differenz in den relativen Volumen beträgt, wie aus vorstehender Tabelle zu ersehen, 0,00009.

Freilich verhalten sich die Ausdehnungskoeffizienten des MilCHFettes und der Milch wie 3,5 : 2; da aber die Mischungsverhältnisse 0,1 : 16 bis 1 : 16 sind, konnte man eine grössere Differenz nicht erwarten. Die gefundene Mittelzahl wird der Berechnung des Prüfer-volums zu Grunde gelegt.

Die relativen Volumina wurden erhalten durch Bestimmung der specifischen Gewichte der Säure und der Milch bei $\frac{+ 15^{\circ}}{+ 4^{\circ}}$ und $\frac{+ 60^{\circ}}{+ 4^{\circ}}$ C. Zur Berechnung wurde folgende Formel benutzt:

$$V = \frac{m + a}{m' + a'},$$

worin m und m^I die specifischen Gewichte der Milch bei 15^0 resp. 60^0 , a und a^I die spec. Gewichte der Säure bei 15^0 resp. 60^0 bedeuten.

Aus dem berechneten erhielt man das wahre Volumen durch Multiplikation mit dem Faktor der Kontraktion, welche entsteht beim Vermischen von Milch mit Säure.

Nachdem durch die mitgetheilten Untersuchungen bewiesen, dass die Laktokritmethode die oben aufgestellten Bedingungen einer selbständigen Milchfettbestimmungsmethode erfüllt, will ich übergeben zur Berechnung der Prüfer und dazu nötigen Faktoren samt der Justierung und Kontrollierung der Prüfer.

Die Berechnung der Prüfer.

Princip: Die Prüfer werden so berechnet, dass das abgelesene Resultat nach Division mit dem specifischen Gewicht den Fettgehalt in Gewichtsprocenten angiebt.

A. Die Metallprüfer.

Als Centrifugierungs- und Ablesungstemperatur wurde, wie oben angeführt, 60° C. gewählt.

Die Prüfer werden justiert mittelst Quecksilber, welch letzteres auf einer analytischen Wage, die Ausschläge für 0,0001 g giebt, zugewogen wird. Des hohen specifischen Gewichts des Quecksilbers wegen kann eine äusserst genaue Justierung erzielt werden.

Die Justierungstemperatur ist 15° C.

Ausser dem specifischen Gewicht des Fettes bei der Ablesungstemperatur, den Faktoren der Kontraktion und des relativen Volums sind noch folgende Faktoren zur Berechnung der Prüfer nöthig:

- a) Ausdehnungskoeffizient der Glassorte, aus der die Messröhren der Prüfer bestehen.

Zwei direkte Bestimmungen gaben als Resultat einen kubischen Ausdehnungskoeffizienten = 0,0000275.

Der Faktor g zur Reduzierung des Glasrohrvolums von $\frac{+ 60^0}{+ 4^0}$ C. auf $\frac{+ 15^0}{+ 4^0}$ C. wird also:

$$g = \frac{1}{1 + (60-15) 0,0000275} = 0,99876.$$

b) Ausdehnungskoeffizient für das platinierter Metall, aus dem die Prüfer bestehen.

Vier direkte Bestimmungen*) gaben als Resultat einen Ausdehnungskoeffizienten = 0,0000552.

Der Faktor m zur Reduzierung des Metallrohrvolums von $\frac{+ 60^0}{+ 4^0}$ auf $\frac{+ 15^0}{+ 4^0}$ wird also:

$$m = \frac{1}{1 + (60-15) 0,0000552} = 0,99752.$$

c) Das spezifische Gewicht des zur Justierung angewandten Quecksilbers.

Dasselbe variiert recht beträchtlich je nach der Reinheit und muss daher vor Anwendung bestimmt werden. Das reinste im Handel erhältliche Quecksilber hat bei der Justierungstemperatur 15° ein spezifisches Gewicht von 13,563.

Wenn nun die Metallprüfer in der Art berechnet werden, dass jeder Teilstrich der Graduierung einer solchen Anzahl Milligramm Fett entspricht, als der Inhalt des Prüfers Kubikcentimeter Milch fasst, wird der absolute Fettgehalt der Milch durch Division der abgelesenen Anzahl Skalenteile mit dem spezifischen Gewicht der Milch erhalten.**)

*) Ein aus dem betreffenden Metall gefertigtes flaschenähnliches Gefäß von 50 cem Inhalt wurde bei 15 und 60° C. gefüllt mit reinem Wasser von derselben Temperatur und gewogen. Mit Hilfe des spezifischen Gewichts des letzteren wurde auf bekannte Weise die Ausdehnung des Metalls berechnet.

**) Bei den jetzt angewandten Molkereilaktokriten ist die

Oder mit anderen Worten: Soll der Prüfer n ccm Milch aufnehmen, so muss die Messscala des Kapillarrohrs für jeden Skalenteil n Milligramm Fett bei der Ablesungstemperatur enthalten, und werden also jedem Skalenteil

$$\frac{n}{S} \frac{100}{\text{Procent}} \text{ entsprechen,}$$

wobei S = spezifisches Gewicht der Milch.

Das kapillare Messrohr muss also bei 15^0 (der Justierungstemperatur) innerhalb 60 Skalenteile c ccm einschliessen, wie aus folgender Formel zu ersehen:

$$\frac{60}{SI} \frac{n}{g} = c,$$

worin n = Gehalt des Prüfers an Milch in ccm bei $+ 15^0$
 $+ 4^0$ C.

„ SI = spec. Gewicht des MilCHFettes bei $+ 60^0$
 $+ 4^0$ C.
(= 0,89098),

„ g = Faktor für das Glasroarvolum bei $+ 15^0$
 $+ 4^0$ C.
im Verhältnis zu dem Volum bei $+ 60^0$
 $+ 4^0$ C.
(= 0,99876).

Das Justierungsgewicht a des Quecksilbers für das Messrohr wird in entsprechender Weise erhalten.

$$c \cdot h = a,$$

worin h = spec. Gewicht des Quecksilbers.

Da nun in die Prüfer ein Gemisch zur Hälfte Milch, zur Hälfte Säure eingefüllt wird, kann das Totalvolum C des Prüfers folgenderweise berechnet werden:

$$2 \text{ nk}v = C,$$

Skala der Prüfer mit der chemischen Analyse so berechnet, dass Gewichtsprocente direkt abgelesen werden können. Für den praktischen Gebrauch werden schon dadurch — wie die Erfahrung gelehrt hat — gute Resultate erhalten.

worin $k =$ Kontraktionsfaktor der Säure-Milchmischung
($= 0,99379$);

„ $v =$ relatives Volum der Säure-Milchmischung
($= 1,026359$).

Das Justierungsgewicht b des Quecksilbers bei 15^0 für den Metallkonus des Prüfers mit Abzug von dem des Messrohres wird dann aus Folgendem erhalten:

$$h \cdot m \left(2 n k v - \frac{60 n}{SI} \right) = b,$$

worin $m =$ Faktor für das Volum des Metallprüfers bei der Justierungstemperatur (15^0 C.) im Vergleich mit dem Volum bei $\frac{+ 60^0}{+ 4^0}$ C.
($= 0,99752$).

B. Die Glasprüfer.

Die Berechnung des Glasprüfers ist noch einfacher:

Da bei der Anwendung dieser Art Prüfer die abgemessene Milch direkt in den Prüfer eingeführt wird, braucht man nur die am Flaschenhalse angebrachte Graduierung genau zu kennen. Die letztere wird in der Weise berechnet, dass jeder Skalenteil so viel Milligramm Fett aufnehmen kann, als den in die Flasche eingefüllten Kubikcentimetern Milch entsprechen. Wenn in die Prüfer n ccm Milch eingeführt werden, wird das Justierungsgewicht des Quecksilbers (a) für die Graduierung von 60 Skalenteilen folgendes:

$$\frac{60 n}{SI} g \cdot h = a.$$

Man hat also auch hier nur das abgelesene Resultat mit dem specifischen Gewicht der Milch zu dividieren, um den wahren Fettgehalt in Gewichtsprocenten zu bekommen.

Die Justierung und Kontrollierung der Prüfer.

Es genügt nicht, den Inhalt der Prüfer genau berechnen zu können, sondern man muss zur Justierung und Kontrollierung auch im Besitze einer Methode sein, die grösste Sicherheit bietet. Bei Verwendung von Quecksilber zur Volummessung und Bestimmung des Quecksilbervolums durch Wägung wird man durch das hohe spezifische Gewicht des Quecksilbers in der Genauigkeit der Bestimmungen wesentlich unterstützt. Aber gerade dieses Messen mit Quecksilber bietet Schwierigkeiten infolge der bekannten Neigung des Quecksilbers, sphärische Oberflächen zu bilden.

Nach vielen Versuchen habe ich folgende Methoden zur Justierung und Kontrollierung der Prüfer und ihrer Teile als die beste erfunden.

Das kapillare Messrohr des Metallprüfers.

Nachdem Glasröhren mit genügender Cylindricität und passendem Durchmesser ausgesucht und in Stücke von bestimmter Länge zerlegt worden, wurde ein kleiner Lederpfropf (Kolben) bis an die Stelle des Röhrchens eingeschoben, wo der erste Teilstrich zu liegen kommen sollte. Dieser Kolben ist durchlässig für Luft, dichtet aber für Quecksilber und giebt der Quecksilbersäule eine ebene Begrenzung. Nach dem Einfüllen des Quecksilbers wird das Röhrchen auf eine Temperatur von 15° gebracht. Danach wird durch das andere Ende des Röhrchens ein zweiter Kolben so weit eingeschoben, bis auch das andere Ende der Quecksilbersäule eine ebene Begrenzung zeigt. An dieser Stelle wird der andere Endteilstrich gemacht. Der Abstand zwischen beiden wird dann mittelst einer Teilmaschine in 60 Teile zerlegt, und zwar geschieht das auf zwei gegenüberliegenden Seiten des Röhrchens. Durch diese beiden,

genau korrespondierenden Skalen wird die Abmessung der Fettvolumina bedeutend erleichtert.

Das Kontrollieren des Messrohrs geschieht auf ähnliche Weise. Ein Kolben wird zur Stelle des einen Endstrichs der Skala eingeführt und das abgewogene Quecksilber eingefüllt. Der zweite Kolben muss dann genau an den anderen Endteilstrich der Skala bis 15° C. zu liegen kommen. Die Quecksilbermenge muss bis auf 0,0005 g, entsprechend 0,00004 ccm, abgewogen werden.

Der Hohlraum der Metallprüfer.

Der Hohlraum (Konus) wird durch Abschleifen des unteren Prüferrandes oder durch Ausbohren justiert. Zur Ausmessung wird der Prüfer mit der weiten Öffnung nach oben aufgestellt, das feine Loch an der Spitze des Konus durch eine Korkpackung verschlossen, der Hohlraum mit Quecksilber gefüllt und mit einer plangeschliffenen Glasplatte bedeckt. Übt man dann einen schwachen Druck auf die letztere aus, so fließt das überschüssige Quecksilber ab. Durch Wiegen des rückständigen Quecksilbers kann man den Hohlraum bis auf 0,0001 ccm, entsprechend 0,0013 g Quecksilber, einjustieren. Bei der Aufmessung wird der Prüfer auf 15° C. gehalten und das Berühren mit den Händen möglichst vermieden.

Bei der Einjustierung wird von dem Quecksilbergewicht so viel abgezogen, als der 0,3 mm dicken Bleipackung entspricht.

Die Kontrollierung eines fertigen Prüfers.

Um einen fertig zusammengesetzten Prüfer kontrollieren zu können, ohne ihn auseinander zu nehmen, habe ich den in Fig. V abgebildeten Apparat konstruiert. Zum Ausmessen wird auch hier Quecksilber

benutzt, und kann man sowohl das Totalvolum als das Volum einzelner Teile bestimmen.

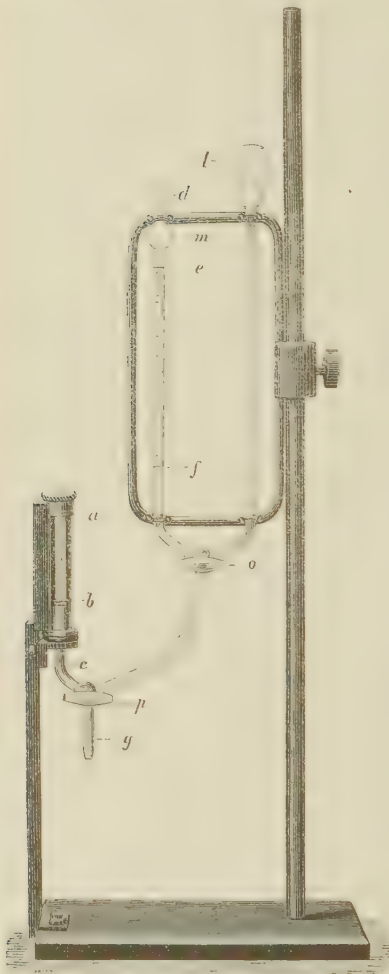


Fig V. Apparat zur Ausmessung des
Laktokritprüfers.

Von dem Behälter **I** geht das Quecksilber durch den Dreiweghahn **o** in eine Pipette mit der Kugel **m** und steigt bis zu der Marke **d**. Mittels der Dreiweghähne **o** und **p** wird die Pipette in Verbindung mit dem auf einer geschliffenen Glasplatte befestigten Prüfer gesetzt. Stand das Quecksilber anfangs bis zur Marke **c**, so muss es, wenn es nach Umstellung der Hähne **o** und **p** in der Pipette von **d** bis **e** gesunken, im Prüfer bis **b**, das ist dem untersten Teilstrich der Skala reichen, wenn die Justierung richtig ist. Der Unterschied zwischen dem Quecksilbervolum von **c** bis **b** und dem Inhalt, den der Prüfer haben soll, ist vorher bekannt. Lässt man dann das Quecksilber von **b** bis **a**, dem obersten

Teilstrich der Prüferskala, steigen, wobei es in der Pipette von **e** bis **f** fällt, muss der jedesmalige Stand der

Quecksilbersäule in beiden Röhren genau übereinstimmen.

Dadurch, dass die Röhre der Pipette nur den halben Durchmesser wie das Prüferrohr besitzt, wird die Genauigkeit der Ausmessung erhöht.

Will man den Prüfer noch weiter kontrollieren, so stellt man ihn in Verbindung mit g, zapft das Quecksilber ab und wiegt. Diese Wägung wird besonders dann ausgeführt, wenn festgestellt werden soll, ob die Justierung bei der richtigen Temperatur vorgenommen worden, oder wenn einzelne Teile des Prüferrohres ausgemessen werden sollen.

Um prüfen zu können, ob die Packungen richtig angebracht sind und vollständig dichten, wird jeder Prüfer zweimal zur Fettbestimmung benutzt, und zwar in der Weise, dass zu einem Satz von 12 Prüfern 12 Proben derselben Milch zugemessen werden. Dabei müssen alle Prüfer dasselbe Resultat mit Differenzen von nur 0,02 bis 0,03 pCt. geben.

Die Justierung der gläsernen Laktokritprüfer.

Die Graduierung des Messrohrs geschieht in üblicher Weise mittelst der berechneten Menge Quecksilbers bei bestimmter Temperatur. Auch hier wird zur Erleichterung des Ablesens auf beiden Seiten eine Skala angebracht.

Das Kontrollieren der Glasprüfer wird, wie folgt, vorgenommen:

Die Prüfer werden im Wasserbade auf 15° C. gehalten und Quecksilber bis zum untersten Teilstrich der Skala eingefüllt. Mittelst einer Kapillarbürette wird dann Quecksilber in bekannten Mengen in das Messrohr gegeben und so jeder Teil der Skala ausgemessen.

Die Kontrollierung der Milch- und Säurepipetten wird auch mit Quecksilber von 15° C. vorgenommen, und müssen dieselben den gleichen Inhalt aufweisen.

Die Ausführung der Fettbestimmungen mittelst berechneter Prüfer.

Um bei Anwendung von berechneten Prüfern ein der Berechnung entsprechendes Resultat zu erhalten, habe ich es für nötig befunden, einige Modifikationen in der Konstruktion der Prüfer (teilweise oben beschrieben) und in der Ausführung der Untersuchung zu treffen, die aber keine wesentliche Veränderung der schon bekannten Methode bedeuten.

Um indessen die Natur dieser Änderungen sowohl als auch den Einfluss der einzelnen Operationen auf das Resultat zu veranschaulichen, will ich im folgenden eine kurze Beschreibung der Ausführung der Laktokritmethode unter Anwendung berechneter Prüfer geben.

A. Ausführung mittelst Metallprüfer.

Die Metallprüfer werden allgemein vorgezogen auf Grund ihrer starken und soliden Konstruktion und besonders deshalb, weil sie eine schnelle Ausführung der Untersuchungen zulassen, ohne grössere Übung und Handfertigkeit zu fordern. Sie sind daher besonders für Massenuntersuchungen geeignet.

Das Abmessen und Kochen.

Die Milch wird durch Erwärmen resp. durch Abkühlen auf 15° C. gebracht. Das spezifische Gewicht wird mit einem empfindlichen Aräometer genommen. Zur Fettbestimmung werden 10 ccm bei $+ 15^{\circ}$ C. abgemessen und in einen Kochcylinder gethan, der bereits 10 ccm auf ca. 80° C. erwärmter Milchsäure enthält.

Nach kräftigem Umschütteln wird der Kochcylinder in einem kochenden Wasserbade 15 bis 18 Minuten erhitzt, wobei man zeitweise das Umschütteln wiederholt.

Das Aufmessen der Milch und Säure geschieht entweder mit einer gewöhnlichen (s. Fig. II) oder einer

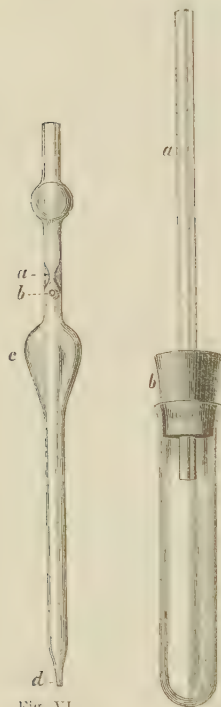


Fig. VI.
Selbstmessende
Pipette.



Fig. VII
Kochcylinder.



Fig. VIII. Wasserbad zum Erhitzen
der Kochcylinder.

sogenannten selbstmessenden Pipette*) (s. Fig. VI). Um gleiche Mengen Milch und Milchsäure mit derselben Pipette gewöhnlicher Grösse zu erhalten, muss man infolge der höheren Viscosität und Adhäsion der Säure an den Wänden fünf Tropfen von dieser nachlaufen lassen, während bei der Abmessung von Milch die Pipette sofort nach dem Abfließen entfernt wird.

*) Die selbstmessende Pipette, die auch in ungeübten Händen gute Resultate giebt, wird auf folgende Weise angewandt: Das Loch **b** (s. Fig. VI) wird zugehalten, die Pipette durch Ausaugen bis zur Hälfte der oberen Kugel gefüllt und mit dem Finger oben verschlossen. Wird jetzt das Loch **b** wieder geöffnet, so reisst die Flüssigkeitssäule bei **a** ab und man erhält das Volum **a-d** genau.

Der Glaszylinder, in dem das Mischen und Kochen ausgeführt wird, hat eine Konstruktion, wie Fig. VII erläutert; **b** ist ein Kautschukpfropf und **a** ist ein als Rückflusskühler dienendes Glasrohr. Was während des Kochens verdampft, kondensiert sich in jenem Rohr und wird beim Umschütteln wieder mit der Flüssigkeit vereinigt.

Das Kochen geschieht in einem besonderen Wasserbade (s. Fig. VIII). Dasselbe ist für die Benutzung von Dampf eingerichtet, kann aber auch direkt mittelst eines Gasbrenners geheizt werden.

In beiden Fällen reguliert das Ablaufrohr **a** das Wasserniveau.

Das Füllen und Centrifugieren der Prüfer.

Nach Beendigung des Kochens wird langsam kaltes Wasser in das Wasserbad eingeleitet, um die Kochgläser und ihren Inhalt abzukühlen. Der Einsatz des Wasserbades (Fig. VIII) wird dann samt den Gläsern herausgenommen und in Wasser von 60° C. gestellt, bis dass das in einem Kochzylinder eingeführte Thermometer 60° C. zeigt.

Unterdessen hat man die Centrifugierungsscheibe des Laktokrits mit den in die Ausbohrungen gesteckten Prüfern auf 60° C. erwärmt, dadurch dass man die Scheibe langsam in mittelst Dampf erwärmter Luft von derselben Temperatur rotieren gelassen.

Nach gründlichem Umschütteln der Kochzylinder wird darauf die gekochte Mischung in das kleine Einfüllungsgefäß des also auf 60° C. erwärmten Prüfers eingegossen. *) Unmittelbar darnach wird das dazu ge-

*) Bei Benutzung des gewöhnlichen Molkereilaktokrits wird weder eine Abkühlung des gekochten Gemisches noch ein Vorwärmen der Prüfer vorgenommen, weil nach praktischen Versuchen gefunden, dass durch sofortiges Einfüllen der siedehissen Flüssig-

hörige Prüferrohr vollständig in das Einfüllgefäß hineingedrückt, wobei die Flüssigkeit in dem graduierten Glasrohr aufsteigt und der überschüssige Teil durch die Öffnung in dem oberen Ende des Rohres hinausspritzt.

Ein richtig gefüllter Prüfer soll, nachdem man sich davon überzeugt hat, dass das Prüferrohr bis auf den Boden **d** (Fig. III S. 7) eingeschoben, in seinem Messrohr bis zum obersten Teilstrich ohne Gegenwart grösserer Luftblasen gefüllt sein.

Das Einsetzen des Prüferrohres in das Einfüllungsgefäß muss ziemlich schnell vor sich gehen, so dass eine Entmischung der Flüssigkeit durch Aufräumen und somit das Hinausspritzen einer nicht aliquoten Fettmenge vermieden wird. *)

Die gefüllten Prüfer werden nun in die Ausbohrungen der Scheibe gesteckt, auf ihr oberes Ende die Verschlussknöpfe **f** lose aufgeschoben, ohne dass ein luftdichter Verschluss entsteht, Wasser in die Vertiefung der Scheibe zum Hervorbringen eines hydrostatischen Gegendruckes gegossen und die Scheibe in einem Luftbade von 60° in Rotation versetzt. Hat man die nötige Tourenzahl von 5000 bis 7000 pro Minute erreicht, wird 4 bis 5 Minuten centrifugiert.

Das Ablesen der Prüfer.

Nachdem das Centrifugieren beendet, werden die Verschlussknöpfe der Prüfer fest angezogen, so dass ein luftdichter Verschluss entsteht. Die Prüfer werden nun einzeln herausgenommen und abgelesen, ehe eine

keit in die Prüfer von 18 bis 20° C. sowohl die letzteren als ihr Inhalt 58 bis 64° C. erhalten, was für gewöhnliche Zwecke genügt.

*) Immerhin ist es nicht nötig, so ängstlich wie bei Anwendung der Essigsäure zu sein, da die Milchsäurelösung bedeutend zähflüssiger ist und die Fettkügelchen nicht so schnell aufsteigen lässt.

Abkühlung eingetreten ist. Indessen ist die Wandung der Glasröhre so dick, dass es 5 bis 10 Minuten dauert, bis man eine Zusammenziehung der Fettsäule infolge der Abkühlung bemerken kann. So lange die Prüfer in der Scheibe liegen, kühlen sie sich nur ganz langsam ab.

Zur Ablesung wird der Prüfer wagerecht gegen das Licht und zwar so gehalten, dass die Teilstriche beider Skalen für das Auge zusammenfallen.

Steht nun z. B. das obere Ende der Fettsäule bei 0,12 der Skala, das untere bei 3,78 und betrug das spezifische Gewicht der Milch bei 15° 1,0309, so wird der Fettgehalt der Milch in Gewichtsprocenten in folgender Weise erhalten:

$$\frac{3,78 - 0,12}{1,0309} = 3,55$$

War der Prüfer bei richtiger Temperatur gefüllt und zentrifugiert worden, so liegt der obere Rand der Fettsäule an der Stelle des obersten Teilstriches der Skala, resp. ganz in der Nähe.

Der Meniskus der Fettsäule bildet in dem kapillaren Messrohr fast eine Halbkugel, und hat immer diese Form bei der Ablesungstemperatur. Mit Hilfe der Formel für die in einen Cylinder einbeschriebene Halbkugel lässt sich der Wert des diesem Meniskus entsprechenden Stückes der Fettsäule be-

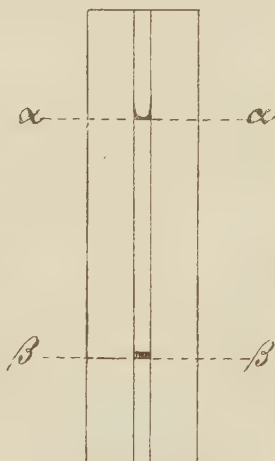


Fig. IX. Schematische Darstellung der Ablesung.

rechnen und beträgt bei dem gewöhnlichen Durchmesser der Röhre von 1 mm fast 0,2 mm. Man hat also wie bei

Büretten an der den Meniskus tangierenden Linie abzu-
lesen und den Wert 0,02 zu addieren.

Diese Art der Ablesung wird durch beistehende
Fig. IX veranschaulicht. Bei den Linien $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$
wird die Skala abgelesen: die letztere wird gebildet
durch die unterste Begrenzung des weissen — in der
Fig. IX schwarz erscheinenden — Fettlagers.

Das Reinigen der Prüfer.

Um die Prüfer vollständig zu reinigen und vor-
nehmlich den im Kapillarrohr zurückbleibenden, feinen,
unsichtbaren Fettüberzug zu beseitigen, werden diesel-
ben mit einer schwachen Sodalösung und warmem Was-
ser ausgespült und sodann ein trockener Baumwoll-
faden durch das Kapillarrohr gezogen.

B. Ausführung mittels Glasprüfer.

Die Ausführung der Fettbestimmungen nach der
Laktokritmethode mittelst Glasprüfer ist im Princip ein-
facher, erfordert aber grössere Handfertigkeit und Auf-
merksamkeit seitens des Untersuchenden.

Das Abmessen und Kochen.

Die Säure wird bis zum Teilstrich **m** (s. Fig. I)
eingefüllt und auf 80° bis 90° C. erwärmt, wonach man
die mittelst einer Pipette (s. Fig. II) bei 15° C. auf-
gemessene Milch unter Umschütteln zugiebt. Dann
kocht man in einem Wasserbade (ähnlich dem der
Fig. VIII) 15 Minuten lang unter zeitweiligem Um-
schütteln.

Nach dem Kochen werden die Flaschen mit kalter
Säure aufgefüllt und in einem Wasserbade von der Kon-
struktion Fig. X auf 60° C. gebracht. Die Säure soll
dabei bis zum obersten Teilstrich der Graduierung
reichen.

Das Wasserbad nach Fig. X ist so eingerichtet,

dass die Prüfer in ihrer ganzen Länge in das Wasser eintauchen können.

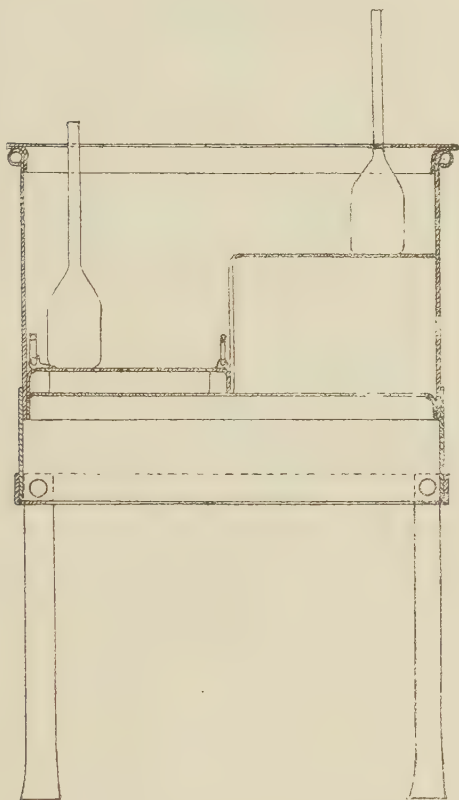


Fig. X. Wasserbad zum Erhitzen des Glaslaktokritprüfers. (Durchschnitt.)

Das Centrifugieren.

Nachdem die Prüfer bei 60° C. gefüllt sind, werden sie in eine auf 60° C. vorgewärmte Centrifugierungsscheibe von zweckentsprechender Konstruktion eingesteckt. Die im Innern mit Wasser gefüllte Scheibe wird dann in Rotation gesetzt und ihr während 4 bis

5 Minuten eine Geschwindigkeit von ca. 6000 Touren unter Beibehaltung der Temperatur von 60° C. gegeben.

Die Ablesung.

Nach dem Centrifugieren werden die Prüfer zunächst in ihrer ganzen Länge in das Wasserbad gesetzt, und sobald sie die Temperatur von 60° C. angenommen haben, auf die Erhöhung des Bodens gestellt und bequem abgelesen.

Die Ablesung an und für sich geschieht wie bei Verwendung von Metallprüfern, und um Gewichtsprocente zu erhalten, wird mit dem specifischen Gewicht dividiert.

Die Reinigung der Prüfer

erscheint schwierig, des langen Halses wegen, ist aber mittelst einer Gummiballonspritze leicht zu bewerkstelligen. Zur Beseitigung der im Halse zurückbleibenden Fettreste wird ein besonders konstruierter Wischer benutzt.

Verfahren zur Untersuchung von Centrifugenmagermilch.

Alle Sorten von Milch können nach dem Laktokritverfahren direkt untersucht werden, mit Ausnahme von stark centrifugierter Magermilch mit einem Fettgehalt von 0,07 bis 0,10 pCt. In diesem Falle erscheint statt einer Fettsäule eine weisse Trübung in dem Messrohr, herrührend von kleinen, nicht zusammengetretenen Fettkugeln. Dennoch gelingt die Bestimmung des Fettgehalts auf indirekte Weise nach einem von mir angegebenen Verfahren.

Mischt man nämlich die zu untersuchende Milch mit einer solchen von bekanntem Fettgehalt — am besten von 1 bis 2 pCt. —, so reissen die dergestalt hinzugefügten grösseren Fettkugeln die kleinen der Magermilch mit sich und treten zu einer zusammenhängenden, ablesbaren Fettschicht zusammen.

Hat man z. B. die Magermilch zu gleichen Teilen mit einer Milch von bekanntem Fettgehalt **f** versetzt und als Fettgehalt der Mischung **p** Procent erhalten, so bekommen wir als Fettgehalt der Magermilch

$$x = 2 p - f.$$

Untersuchung über das in den Laktokritprüfern auftretende weisse Grenzlager der Fettsäule.

Ein dünnes weisses Lager von nicht zusammengefloßenen, dicht gelagerten Fettkügelchen tritt konstant auf, wie mehrmals erwähnt wurde, bei Untersuchungen aller Arten von Milch unter Anwendung von Milchsäure. Bei richtiger Ausführung entspricht dieses Lager in seinem Volum einem Fettgehalt der Milch von 0,05 bis 0,08 pCt., im Mittel 0,07, sowohl bei Untersuchung von ganzer Milch als Magermilch, und wird immer bei der Ablesung als reines Fett mitgerechnet.

Da dieses Fettlager fest und scharf begrenzt ist, lässt es sich von dem flüssigen Teil des Fettes verhältnismässig leicht trennen und für sich untersuchen. Eine grössere Anzahl solcher Fettlager („Fettpfropfe“) wurde gesammelt, abgekühlt, mit Wasser zur Entfernung der adhärierenden Milchsäure gewaschen, mit Alkohol behandelt und mit Äther extrahiert.

Das Totalgewicht der Anzahl der zu jeder Extraktion verwendeten Pfropfe wurde erhalten aus ihrem abgelesenen Volum und dem früher (s. S. 20) festgestellten spezifischen Gewicht des reinen Milchfettes. So wurde folgender Fettgehalt der Pfropfe gewonnen:

Probe		Anzahl der zur Untersuchung angewandten „Pfropfe“.	Aus gemessenem Volum berechnetes Totalgewicht in g.	Durchschnittsgrösse der Pfropfe in Gewichtsproc. der Milch.	Fettgehalt	
					in g.	in pCt.
I.		25	0,0216	0,075	0,0197	91
„	II.	16	0,0101	0,056	0,0087	86
„	III.	31	0,0236	0,068	0,0210	89
„	IV.	49	0,0408	0,071	0,0379	93

Auf dieselbe Weise wurde eine Anzahl Pfröpfe, erhalten durch fehlerhafte Ausführung, untersucht:

Probe		Anzahl der Pfröpfe.	Berechnetes Totalgewicht in g.	Durch- schnittsgrösse der Pfröpfe etc.	Fettgehalt	
					in g.	in pCt.
V.	12	0,0151	0,112	0,0142	94	
„	VI.	12	0,0282	0,210	0,0223	79

Zum Ausführen dieser Bestimmungen wurde die grösstmögliche Sorgfalt aufgewendet; bei der Schwierigkeit aber, die Pfröpfe vor der Extraktion auszuwaschen und solche kleine Quantitäten, wie sie in Anwendung kamen, zu wiegen, können die erhaltenen Resultate nur als approximative angesehen werden.

Dennoch kann als festgestellt angenommen werden, dass der Fettgehalt der normalen Pfröpfe über 90 pCt. steigt und im Mittel 89 pCt. beträgt.

Das macht bei Pfröpfen von

0,05 pCt. der Milch	einen um 0,0055 pCt. zu hohen Fettgehalt
0,07 „ „ „ „ „	0,0077 „ „ „ „
0,08 „ „ „ „ „	0,0088 „ „ „ „

Dieses Zuviel des Fettgehalts — 0,006 bis 0,009 pCt. — entspricht bei der chemischen Analyse einem Wägungsfehler von 0,0006 bis 0,0009 g, wenn 10 g zur Analyse genommen sind.

Daraus geht hervor, dass jenes bei der Laktokrituntersuchung konstant auftretende weisse Fettlager, wenn dasselbe von normaler Grösse ist, ohne beträchtlichen Fehler als reines Fett abgelesen werden kann. (Vgl. auch oben: „Die Schärfe des Ablesens.“)

In mehrerer Hinsicht war es wünschenswert, die Entstehungsursachen dieses Fettlagers sowohl als die mitspielenden Verhältnisse kennen zu lernen. Daher habe ich ausser obigen Fettbestimmungen den Pfröpfen noch weiter untersucht.*) Besonders hat die mikro-

*) Bemerken will ich, dass die Bildung des aus kleinsten

skopische Untersuchung zur Aufklärung über die Natur und Bildungsweise des Lagers beigetragen.

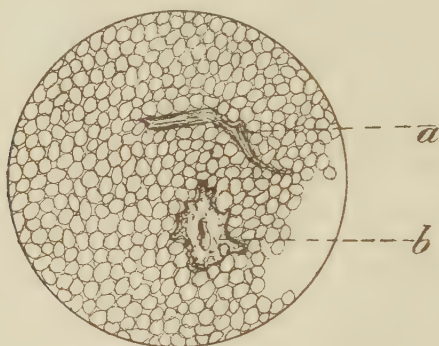


Fig. XI. Fettlager unter dem Mikroskop.

Unter dem Mikroskop findet man das Lager gebildet hauptsächlich aus den kleinsten in der Milch vorkommenden Fettkügelchen. Diese liegen dicht aneinander gepackt und schliessen hin und wieder auch einzelne grössere Fettkugeln ein.

Als konstante Beimischung findet man auch kleine zackige Klumpen von einer gelatinösen, feinkörnigen Masse [b]. Sie fanden sich in der Anzahl von 2 bis 7 in jedem Pfropfen. Ihre Grösse variiert recht beträchtlich; sie entspricht nämlich — in der Flächenausdehnung — 1 bis 10 Fettkügelchen mittlerer Grösse.

Ausserdem bemerkt man öfters Fragmente von Zellgeweben vegetabilischen und animalischen Ursprungs [a]. Sie bedeuten Verunreinigungen, die auf eine oder andere Weise in die Milch hineingekommen sind. *)

Fettkügelchen bestehenden Lagers nur dann nicht auftritt, wenn konzentrierte starke Säuren, die das Fett angreifen, angewandt werden.

*) Der grösste Teil solcher beim Melken, beim Transport und beim Sieben hineingelangten Fremdkörper lagert sich als spezifisch schwerer am Boden des Laktokritprüfers ab.

Die Menge solcher von den Fettkügelchen mitgerissenen Partikeln ist nicht gross, wenn die Milch sorgfältig aufgefangen und in reinen Gefässen aufbewahrt wird. In einem Pfropfen von unreiner Milch habe ich dagegen bis 5 Stück solcher Fragmente (Baumwoll- und Leinfasern) von einer Grösse, entsprechend 6 bis 20 mittleren Fettkügelchen, beobachtet. In besonders unreiner Milch, welche einen dunklen Fettpfropf gab, entsprechend 0,12 pCt. Fett, fand ich ausser drei Faserteilen humusbraune feine Flocken, die wahrscheinlich durch Einwirkung der Salzsäure beim Kochen aus ähnlichen Fremdkörpern hervorgegangen waren.

Auf diese Weise kann der Pfropf bis zu einem gewissen Grade durch abnorme Grösse und durch dunkle Färbung die Gegenwart kleiner Schmutzteile in der Milch anzeigen.

Den oben erwähnten Klümpchen gelatinöser Substanz habe ich ihres konstanten Vorkommens wegen besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die Klumpen zeigten keine charakteristische Struktur, aus der man ihre Herkunft hätte ableiten können. Sie konnten nicht aus Kasein bestehen, da dasselbe, wie es in der Milch vorkommt, leicht in warmer konzentrierter Milchsäure löslich ist. *)

Sie könnten eher gequollene Gewebelemente der Milchdrüse als Spaltungsprodukte des Kaseins darstellen. Um festzustellen, ob sie von den Fettkügelchen mitge-

*) Wie bereits vorher erwähnt, entsteht beim Eingiessen von Milch in warme konzentrierte Milchsäure allerdings im Moment des Zusammentreffens ein Niederschlag, der aber sofort wieder gelöst wird. Wird auf diese Weise stark zentrifugierte Milch — Fettgehalt 0,08 bis 0,10 pCt. — gelöst, so entsteht eine Lösung mit nur schwacher Opalescenz, entsprechend der geringen Anzahl von Fettkügelchen.

rissen oder in Wirklichkeit specifisch leichter waren, wurde der Bodensatz der Prüfer untersucht. In der That konnte man sie hier in der Zahl von ca. 30 Stück unter sonstigen, specifisch schwereren Verunreinigungen nachweisen. Wenn sie nun ein Spaltungsprodukt wären, müssten sie zahlreicher vorhanden sein.

Da ferner die mikrochemische Untersuchung die vermutete Gegenwart von Cholesterin bestätigte, was auf die Herkunft aus den Milchdrüsen hindeutet, wurde angenommen, dass die in Rede stehenden Körper ein mechanisch beigemengter konstanter Bestandteil der Milch sind.*)

*) Nachdem F. J. Herz (Chem. Ztg. 1892, Nr. 86) das Vorkommen von Amyloidkörpern in Milch nachgewiesen, ist es wahrscheinlich, dass dieselben zu den oben beschriebenen Gebilden in Beziehung stehen. Die Veröffentlichung weiterer Untersuchungen betreffs dieser Gebilde behalte ich mir vor.

Vergleich zwischen den mittelst berechneter Laktokritprüfer und der Gewichtsanalyse erhaltenen Resultaten.

In untenstehender Tabelle sind die Resultate der vergleichenden Untersuchungen zusammengestellt. Von jeder Milchprobe wurden sechs Laktokritbestimmungen und zwei mittelst Gewichtsanalyse ausgeführt. Die Laktokritbestimmungen stimmten untereinander innerhalb 0,01 bis 0,02 pCt., aus welchem Grunde nur die Mittelzahlen der jeweiligen sechs Bestimmungen angegeben werden. Als gewichtsanalytische Methode wurde die Adamsche Papiermethode acceptiert.**) Da diese an verschiedenen Orten in verschiedener Weise ausgeführt wird, soll das von mir angewandte Verfahren im folgenden beschrieben werden. Es ist zu bemerken, dass bei der Gewichtsanalyse die beiden Parallelproben gleichzeitig und mit derselben Zeitdauer denselben Operationen unterworfen wurden. Um möglichst richtige Resultate bei der Gewichtsanalyse zu erhalten, wurde ebenso zu allen Versuchen stets ganz frische Milch genommen.**)

Die Bestimmungen des specifischen Gewichts geschahen mittelst eines geaichten Aräometers, bezogen auf Wasser.

*) S. Adam, The Analyst 1885. 46.

Klein, Chem. Ztg. Repert. 1888. 12. 290 und

Nilson, Chem. Ztg. 1891. No. 37.

**) Auf die Laktokrituntersuchung hat das Alter der Milch keinen Einfluss, bei der Gewichtsanalyse dagegen giebt alte Milch unrichtige Resultate infolge des Milchsäuregehalts.

Im ganzen wurden 11 Milchproben, bestehend aus ganzer und separierter Milch, untersucht. Da gewöhnliche Magermilch — d. h. Milch mit 0,5 bis 1,5 pCt. Fettgehalt — nicht in ganz frischem Zustande erhalten werden konnte, wurde eine entsprechende Milch durch langsames Centrifugieren dargestellt.

Vergleichende Fettbestimmungen mittelst Laktokrit (berechnete Prüfer) und Gewichtsanalyse.

Nunmer der Versuche.	Beschaffenheit der Milch.	Spec. Gew. + 15 bei + 4 Milch.	Fettgehalt nach dem berechneten Laktokritprüfer. Mittel von 6 Best.	Fettgehalt nach der Gewichtsanalyse (Adams Methode)		Differenz. Laktokrit: Gew.-Analyse
				Proben a.	Proben b.	
No. 1	Ganze Milch	1,0308	3,56	3,519	3,503	+ 0,049
" 2	"	1,0307	3,42	3,373	3,385	+ 0,041
" 3	"	1,0312	3,36	3,305	3,299	+ 0,058
" 4	"	1,0318	3,26	3,216	3,240	+ 0,032
" 5	"	1,0322	2,80	2,768	2,758	+ 0,038
" 6	"	1,0321	2,68	2,647	2,657	+ 0,028
" 7	Separierte	1,0319	1,10	1,049	—*)	+ 0,051
" 8	"	1,0328	1,60	0,575	0,569	+ 0,028
" 9	"	1,0332	0,42	0,419	0,431	— 0,005
" 10	"	1,0346	0,36	0,394	0,386	— 0,030
" 11	"	1,0338	0,22	0,253	0,250	— 0,033

*) Verunglückt.

Da die Glasprüfer bei dem Laktokritverfahren Resultate gaben, welche gut mit denen übereinstimmten, welche durch Anwendung der Metallprüfer erhalten, wurden zum vorstehenden Vergleich mit der gewichtsanalytischen Methode nur die letzteren gebraucht. Die Metallprüfer sind nämlich bequemer zu handhaben, und wirkt ein möglicher Fehler bei der Abmessung der Milch bei ihrer Anwendung weniger auf das Endresultat ein.

Einige vergleichende Bestimmungen unter Anwendung beider Arten von Prüfer gaben die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate:

Milchsorte.	Spec. Gew. bei $\frac{+150}{+40}$ C.	Fettgehalt nach	
		Metallprüfern	Glasprüfern
Ganze Milch	1.0308	3,43	3,42
		3,43	3,43
		3,42	Mittel 3,43
		3,43	3,43
		3,43	3,42
		3,43	3,41
„	1.0314	3,22	3,19
		3,21	3,22
		3,21	Mittel 3,23
		3,21	3,21
		3,21	3,19
		3,21	3,22
Magermilch	1.0322	1,80	1,82
		1,80	1,80
		1,81	Mittel 1,79
		1,80	1,80
		1,79	1,81
		1,80	1,82

Milchsorte.	Spec. Gew. bei $\frac{+15^0}{+4^0}$ C.	Fettgehalt nach			
		Metallprüfern		Glasprüfern	
Magermilch	1,0341	1,10		1,10	
		1,09		1,11	
		1,10	Mittel	1,10	Mittel
		1,10	1,10	1,12	1,11
		1,10		1,12	
		1,10		1,10	
	1,0350	0,32		0,32	
		0,32		0,32	
		0,32	Mittel	0,30	Mittel
		0,32	0,32	0,32	0,32
0,32			0,32		
„ (Handcentrifuge)					

Die grossen Differenzen zwischen den Bestimmungen der Glasprüfer untereinander beruhen augenscheinlich auf Messungsfehlern. Bei den Metallprüfern werden etwaige Fehler bei der Abmessung der Milch durch die Art der Ausführung verkleinert (dividiert mit 9), in die Glasprüfer dagegen wird die zugemessene Milchmenge direkt eingeführt.

Zur Gewichtsanalyse wurde folgende Modifikation des Adamschen Verfahrens angewandt.

Die zum Eindampfen der Milch benutzten Papierstreifen*) wurden vor ihrer Anwendung vollständig extrahiert und getrocknet, um grösstmöglichstes Aufsaugungsvermögen zu erhalten. Die Milch wurde mittelst einer kleinen Spritzflasche auf die Streifen verteilt, die Menge durch Wiegen vor und nach Benutzen der Flasche bestimmt. Zur Ausspritzung der Milch diente ein kleiner Gummiballon.

Die Streifen wurden im ausgestreckten Zustande zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 40° bis 50° und

*) Von Schleicher & Schüll, Düren.

schliesslich — aufgerollt — bei 98—100° vollständig entwässert.

Zur Extraktion wurde ein Soxhletscher Apparat mit eingeschliffenen Verbindungsstellen, bezogen von Greiner & Friedrichs, Sturtzerbach, benutzt.

Der angewandte Äther war durch Entwässern mit Ätzkalk und Behandlung mit metallischem Natrium vollständig gereinigt. Am oberen Ende des Kühlrohrs war ein Verschluss mittelst konzentrierter Schwefelsäure angebracht, um den Zutritt von Feuchtigkeit zu verhindern, und wurde dadurch gleichzeitig die Kondensation des Ätherdampfes beschleunigt. Um das Mitreissen feiner Papierfasern zu verhindern, war der Boden des Extraktors mit entfetteter Baumwolle belegt.

Die Extraktionsdauer betrug genau acht Stunden mit einer Entleerung des Extraktors nach je fünf Minuten.

Nach der Extraktion wurde der Äther bei einer Temperatur unter 40° C. im Luftbade verjagt. Der Rückstand wurde zuerst durch $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen im Wasserschrank getrocknet und gewogen, desgleichen nach weiterem halb- und viertelstündigem Erhitzen. Die beiden Wägungen stimmten stets innerhalb 0.002 g überein. Der Fettgehalt wurde nach dem letzterhaltenen Gewicht berechnet.

Die Fehlerquellen der gewichtsanalytischen Methoden.

Die zur Bestimmung des Fettgehalts in Milch benutzten gewichtsanalytischen Methoden basieren bekanntlich auf folgendem Princip: Eine zugewogene Menge Milch wird durch Eintrocknen von Wasser befreit, und das Fett durch Extraktion mit Äthyläther aus dem Rückstand isoliert und gewogen.

Die Hauptbedingung für eine auf diesem Princip beruhende Fettbestimmungsmethode ist, dass das Fett dem Äther vollständig zugänglich.

Bei der Anwendung von Bimsteinsand sammelt sich bei praktisch anwendbarer Korngrösse in den Höhlungen und auf der Oberfläche ein dicker, die Fettkügelchen umhüllender Rückstand, sodass der Äther nur schwer zur Wirkung kommen kann. Beim Eindampfen auf Papierstreifen wirkt dagegen jede Faser wie ein Filter, das Serum wird von derselben aufgesogen und die Fettkügelchen bleiben — dem Äther leicht zugänglich — auf der Oberfläche der Fasern zurück. Schon aus diesen principiellen Gründen ist die Papiermethode — Adams Methode — vorzuziehen, besonders weil die Milch rasch eingedampft und das Fett in verhältnismässig kurzer Zeit extrahiert werden kann.

Infolge der dicken Kaseinhülle jeder Fettkugel muss man bei der Sandmethode nahezu doppelt so lange extrahieren, und erhält deswegen ein durch andere Stoffe (Zucker, Salz etc.) verunreinigtes Fett.

Um die mit dem Molkereilaktokrit erhaltenen Resultate sicher beurteilen zu können, hatte ich schon

1890 vergleichende Untersuchungen*) über die Sand- und Papiermethode angestellt. Diese Untersuchungen sind später erweitert und sollen ihre Resultate im Folgenden kurz erwähnt werden. Die bisher bekannt gewordenen Untersuchungen der analytischen Methoden beziehen sich meist auf die Vergleichung der Resultate und nur ausnahmsweise auf die Reinheit des Fettes und den Einfluss der verschiedenen Operationen.

Die also bei Ausführung der Gewichtsanalyse nach dem Princip der Ätherextraktion in Betracht kommenden Fehlerquellen sind:

Das Wiegen. Wie erwähnt kann man auf einer analytischen Wage — empfindlich für 0,0001 g — nur bis auf 0,0005 g mit Sicherheit wiegen.***) Beim Aufwiegen von 10 g Milch (die gewöhnlich angewandte Menge) kommt dieser Wägungsfehler nicht zur Geltung, beim Wiegen des Fettes aber entspricht derselbe — bei 3 pCt. Fettgehalt der Milch — einem Fehler von $\pm 0,005$ pCt. der zugewogenen Menge.

Das Eintrocknen. Dies ist die schwierigste von allen Operationen der Gewichtsanalyse, ja eine wahre Scylla und Charybdis. Wenn es auch gelingt, den Milchrückstand in Sand oder Papier fein und gleichmässig zu verteilen, so ist eine vollständige Entwässerung nur durch andauernde Erhitzung auf dem Wasser- resp. im Luftbade bei 100° C. zu erhalten, wobei jedoch immer durch partielle Umwandlung des Milchzuckers in Äther lösliche Substanzen entstehen. Wird dagegen nicht vollständig erwärmt, so lässt sich das Fett nur unvollständig extrahieren, und es können sich beträchtliche Mengen von Milchzucker und dessen Umwandlungsprodukten lösen und in das Fett gelangen.***)

*) Publiciert in „Nordisk Mejeri Tidning“ 1890 No. 29.

**) D. h. wenn — wie hier — absolutes Mass in Betracht kommt.

***)) S. w. u. „Die Reinheit des Fettes“.

Diese Schwierigkeiten treten besonders bei der Sandmethode hervor.*)

Die bei dem Eintrocknen auftretende Oxydation unterstützt wohl auch in bemerkbarem Grade die Bildung genannter Umwandlungsprodukte. Beim Trocknen auf Papierstreifen kommt diese Oxydation besonders in Betracht, weil hier der Milchrückstand auf eine ausserordentlich grosse Fläche verteilt ist. Und ist der starke Geruch von flüssigen Fettsäuren, welcher beim Trocknen der Papierstreifen bei 98 bis 100° auftritt, dieser Ursache zuzuschreiben.**)

Dagegen ist die Bildung von Umwandlungsprodukten des Milchzuckers beim Eindampfen in Papier aller Wahrscheinlichkeit nach geringer als bei der Verwendung von Sand, weil beim ersteren ein schnelles Eindampfen möglich. Da ferner die Papierstreifen gut entwässert werden können, ist das aus ihnen extrahierte Fett weniger mit Milchzucker verunreinigt.

Um festzustellen, wie weit die beim Trocknen der Papierstreifen stattfindende Verdampfung flüchtiger Fettanteile und ein unvollständiges Entwässern auf die Resultate der Fettbestimmungen Einfluss haben kann, sind folgende Versuche ausgeführt:

Von drei Milchsorten wurden je drei gleichwertige Proben in vollkommen reinen Papierstreifen eingedampft, bei 100° C. getrocknet***) bis zum konstanten Gewicht (im Wiegegläschen gewogen) und 5 Stunden mit wasser- und alkoholfreiem Äther extrahiert. Dabei wurden die

*) Um hier ein völlig fehlerfreies Eintrocknen zu erlangen, muss man im Vacuum eindampfen. Vergl. Nilson, Chem. Ztg. 1891 No. 37.

**) Das Fett aus den Papierstreifen ist stets von lichtgelber resp. weisser Farbe und oftmals talgigem Geschmack und Geruch, was die Oxydation bestätigt.

***) Zuerst ausgestreckt, dann zusammengerollt.

Proben **a** sofort der Extraction unterzogen, die Proben **b** erst, nachdem sie 15 Minuten der Feuchtigkeit des Laboratoriums ausgesetzt und die Proben **c**, nachdem sie 1 Stunde extra bei 100° C. im ausgestreckten Zustande getrocknet waren. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Gefundener Fettgehalt:

	Proben a	Proben b	Proben c
No. 1 Ganze Milch	3,246	3,255	3,198
„ 2 „	3,483	3,489	3,414
„ 3 Magermilch	0,322	0,371	0,281

Die Proben **b** hatten folgenden Wassergehalt, bezogen auf die abgewogene Milchmenge, aufgenommen:

No. 1 1,62 pCt.

„ 2 2,52 „

„ 3 2,80 „

Da nun die Proben **b** entgegen der Vermutung mit **a** übereinstimmten, wurde das erhaltene Fett näher und zwar folgenderweise untersucht:

Die Fettproben wurden zunächst in reinem Schwefelkohlenstoff gelöst, um die Gegenwart unlöslicher Körper festzustellen. Danach wurde das Lösungsmittel verdampft, das Fett mit Wasser*) gewaschen, das im Scheidetrichter sich sammelnde Waschwasser mit Schwefelsäure schwach angesäuert, um eventuell gelöste flüchtige Fettsäuren zu vertreiben, und zur Trockne eingedampft.

Die Proben lösten sich dabei ziemlich klar in CS₂ mit Ausnahme der Proben **b**, von denen No. 3 **b** eine besonders trübe Lösung gab. Waschwasser der Proben **b** hinterliess beim Eindampfen einen intensiv schwarzen Rückstand, der auf die Gegenwart von Milchzucker resp. dessen Umwandlungsprodukte hindeutet.

*) Um leicht und gründlich auswaschen zu können, verwandte ich in mehreren Fällen schwache Sodalösung, wobei jedoch die eintretende partielle Verseifung in Betracht gezogen wurde.

Demnach waren die Proben **b** unrein, was die Übereinstimmung mit den Proben **a** erklärlich macht.

Die Proben **c** zeigten deutlich, dass eine merkbare Menge Fett während des Trocknens der Papierstreifen verdampfen kann.

Unvollständiges Trocknen kann bei der Sandmethode das Lösen des Fettes in bedeutendem Masse verzögern, so dass eine geringere Extraktausbeute erhalten wird. In einem Falle, da die Sand-Milchrückstände nach dem Trocknen 2,96 pCt. Feuchtigkeit aufgenommen, wurde eine um 0,12 pCt. geringere Fettausbeute erhalten — beide Zahlen auf die Milchmenge berechnet. Die Extraktion dauerte hier 6 Stunden.

Nach den mitgetheilten Ergebnissen lässt sich die Fehlerquelle, die in dem Eintrocknen liegt, nicht berechnen, doch dürfte festgestellt sein, dass sie unter Umständen eine recht bedeutende sein kann.

Die Reinheit des Äthers. Man hält im allgemeinen die Anwendung von wasser-alkoholfreiem Äther für zwecklos, da die Entwässerung der Milchtrockensubstanz auf Schwierigkeiten stösst. Jedoch erhält man bei Anwendung eines solchen Äthers stets bessere Resultate, besonders bei vollständiger Entwässerung, wenn auch durch das dann notwendige stärkere Erhitzen mehr Veränderungen der Milch-Trockensubstanz eintreten sollten. Der gewöhnlich angewandte Äther ist aber der, welcher der Pharm. Germ. entspricht, welcher also kleine Wasser- und Alkoholmengen enthält, und daher wesentlich abweichende Resultate giebt, wie wir später sehen werden.

Ausser Wasser und Alkohol kann der Äther bekanntlich Allylverbindungen und saure Oxydationsprodukte enthalten, die alle verhältnismässig schwerer flüchtig sind.

Solche schwerflüchtige Körper sind auch in wasser-

und alkoholfreiem Äther nachzuweisen. besonders wenn derselbe lange aufbewahrt worden.

Das MilCHFett, erhalten durch Extraktion mittelst solchen Äthers, hat scharfen Geruch und Geschmack, obgleich sich der Äther selbst beim Erhitzen im Wasserbade als vollständig flüchtig erweist. Erhält man durch längeres Trocknen des Fettes dasselbe auch ohne jenen Geruch, so besitzt es doch den scharfen fremdartigen Geschmack, der den Verunreinigungen des Äthers zuzuschreiben ist. Das Fett muss also sehr energisch dieselben festhalten.

Um beurteilen zu können, wie gross die Menge solcher, vom Fett festgehaltener Ätherverunreinigungen bei bestimmter Erhitzungszeit ist, habe ich folgende Versuche angestellt:

In zwei Extraktionskolben à 70 ccm wurde ca. 1 g reines Olivenöl gegeben und bei 100° C. während 3 Stunden getrocknet, bis konstantes Gewicht erreicht war. Danach wurde das Olivenöl des einen Kolbens in 50 ccm Äther gelöst, der letztere verdampft und beide Kolben noch zwei Stunden erhitzt und nach jeder halben Stunde gewogen. Die Wägungen gaben folgende Resultate:

	Olivenöl + Ätherver- unreinigung	Gewicht der Ätherverun- reinigung	Kontroll- probe, Oli- venöl allein
Gewicht, ursprüngliches [1,0121 g*]	—	—	1,2238 g
„ nach 1/2 Stunde	1,0203 „	0,0082 g	—
„ „ 1 „	1,0162 „	0,0041 „	1,2235 „
„ „ 1 1/2 „	1,0130 „	0,0009 „	—
„ „ 2 „	1,0127 „	0,0006 „	1,2231 „

Nach einstündigem Trocknen roch das Öl nur schwach. Nach 2 Stunden war der obige scharfe Geschmack noch zu konstatieren. Bei Benutzung von al-

*) Gewicht des Olivenöls vor Behandlung mit Äther.

kohol- und wasserfreiem, frischgereinigtem Äther war nach einstündigem Trocknen keine Gewichtsveränderung des Olivenöls zu konstatieren, nach dreiwöchentlicher Aufbewahrung desselben Äthers dagegen eine solche von 0,0005 g.

Hieraus ist also zu ersehen, dass die Ätherverunreinigungen einen Fehler bis $+ 0,01$ pCt. verursachen können, und muss man daher immer frischgereinigten Äther verwenden.

Die Reinheit des Eintrocknungsmittels. Bei der Sandmethode ist es leicht, durch einfaches Ausglühen reines Material zu erhalten. Die im Handel zugänglichen, zur Adamschen Methode allgemein benutzten „extraktfreien“ Papierstreifen*) enthalten nach Nilson immer noch 0,0009—0,0013 g ätherische Substanzen per Stück. Wendet man nun — wie häufig — zwei Streifen zu 10 g Milch an, so kann ein Fehler bis $+ 0,026$ pCt. entstehen, was durch vorherige Extraktion der Streifen zu beseitigen ist.

Die Extraktion. Bei dieser Operation kommt es sehr auf die Dauer der Einwirkung des Äthers an, vor allem bei der Sandmethode.

Um den Verlauf der Ätherextraktion in dieser Hinsicht und in allen Einzelheiten studieren zu können, habe ich untenstehende Versuche angestellt. Dabei wurde der von den meisten Chemikern angewandte gewöhnlich reine Äther der Pharm. Germ. benutzt. Die Milch wurde sowohl im Sand (Seesand), als in Papierstreifen eingetrocknet und fraktionierter Extraktion während 18 Stunden unterworfen, wie aus folgender Tabelle zu ersehen:

*) Von Schleicher & Schüll, Düren.

		Gewonnenes Fett in Procent der Milch.			
		aus Papier		aus Sand	
		No. der		No. der	
		Fettgehalt	Fettprobe	Fettgehalt	Fettprobe
Milch I	4 Std.	3,344	1	3,131	4
	7 "	+ 0,018	2	+ 0,083	5
	9 "	+ 0,014		+ 0,031	
	12 "	+ 0,018		+ 0,028	
	15 "	+ 0,005	3	+ 0,018	6
	18 "	+ 0,008		+ 0,011	
Sa. 18 "		3,407		3,302	

Milch I bestand aus ganzer Milch, und wurden 10 g angewandt.

		aus Papier		aus Sand	
		Num-		Num-	
		Fettgehalt.	mer der Fettprobe.	Fettgehalt.	mer der Fettprobe.
Milch II (ganze Milch, 10 g angewandt).	4 Std.	3,342	7	3,011	10
	7 "	0,016	8	0,097	11
	9 "	0,012		0,074	
	12 "	0,009		0,022	
	15 "	0,008	9	0,022	12
	18 "	0,010		0,012	
Sa. 18 Std.		3,297		3,238	
Milch III (Magermilch, 10 g angewandt).	4 Std.	0,201	13	0,161	16
	7 "	0,032	14	0,040	17
	9 "	0,021		0,022	
	12 "	0,011		0,011	
	15 "	0,008	15	0,012	18
	18 "	0,006		0,009	
Sa. 18 Std.		0,279		0,255	

Diese Versuche wurden mit jeder möglichen Sorgfalt ausgeführt. Der von jeder Milch erhaltene Äther-

extrakt wurde in drei verschiedenen Kolben aufgefangen, und zwar so, dass das innerhalb der ersten vier Stunden erhaltene Fett in einen Kolben (Fettproben 1, 4, 7, 10, 13, 16), das innerhalb der vierten bis zwölften Stunde erhaltene in einen zweiten (Fettproben 2, 5, 8, 11, 14, 17) und das innerhalb der zwölften bis achtzehnten Stunde extrahierte in einen dritten Kolben (die Fettproben 3, 6, 9, 12, 15, 18) gelangte.

Der extrahierte Milchrückstand in Sand der Milch Nr. II wurde einer nochmaligen Extraktion unterworfen, und ergaben sich folgende Zahlen:

nach 18 + 6 Stunden + 0,009 pCt.

„ 30 „ + 0,011 „

„ 36 „ + 0,010 „

Der so gewonnene Ätherextrakt enthielt immer noch Fett, was sich beim Kochen mit Wasser durch Auftreten von Fettkügelchen ergab.

Bei Betrachtung obenstehender Tabelle ergibt sich, dass eine Extraktionsdauer von 12 Stunden nötig ist, um ziemlich konstante Extraktgewichte zu erhalten.

Nilson erhielt andere Resultate als ich. Er giebt an, dass eine fünfstündige Extraktion genügt, um ein zufriedenstellendes Resultat zu erhalten, und dass nach noch sieben Stunden höchstens 0,012 pCt. sich lösen:

Gewonnenes Fett in Procent
der Milch

			Probe a.	Probe b.
Nilsons*) Versuch Nr. 2.	nach 5 Stunden		2,284	2,272
	„ 6 „		+ 0,002	+ 0,006
	„ 12 „		+ 0,003	+ 0,006
			Sa. 2,289	2,284

Zur Probe a wurde 10,6455 g Milch und Probe b 10,6450 g genommen.

*) Chem. Ztg. 1891. 37, Tabelle III.

Er verwendete aber zu diesen seinen Versuchen völlig alkohol- und wasserfreien Äther.

Dies veranlasste mich, noch ein paar Versuche und zwar mit frisch gereinigtem solchen Äther auszuführen. Es kam dabei dieselbe Milch, wie in Tabelle S. 64 unter II, zur Untersuchung.

		Extraktions- zeit.	Gewonnenes Fett in Procent der Milch			
			aus Papier		aus Sand	
Milch II	{	4 Std.	3,208	19	3,144	21
		7 „	0,012	20	0,011	22
		9 „	0,006		0,008	
		12 „	0,004		0,005	
		15 „	0,003		0,009	
		18 „	0,005		0,006	
		Sa. 18 Std.	3,238		3,183	

Beim Trocknen wurde hier besondere Sorgfalt angewandt, um die Wirkung des reinen Äthers unge-
trübt hervortreten zu lassen. Auch hier wurden die
Kolben gewechselt in der Art, dass das nach vier-
stündiger Extraktion erhaltene Fett in einem Kolben
(Fettproben 19, 21) und das übrige in einem zweiten
(Fettproben 20, 22) aufgefangen wurde.

Vergleichen wir nun die von mir und die von
Nilson angegebenen Resultate, so dürften wohl folgende
Schlusssätze gezogen werden können:

1. Dass durch fünfstündige Behandlung mit ge-
wöhnlichem reinen Äther keine erschöpfende Extraktion
der Milchrückstände, sondern nur, aus den Papier-
streifen bis auf 0,05 pCt., aus der Sandmasse bis auf
0,10 pCt., erhalten werden kann, alles bei Anwendung
von 10 g Milch;

2. dass bei fünfstündiger Behandlung mit wasser-
und alkoholfreiem Äther keine vollständige Extraktion
möglich ist, sondern nur bei Papierstreifen bis auf
0,03 pCt., dieselbe Milchmenge vorausgesetzt.

Hierbei ist die Qualität des als Ätherextrakt erhaltenen MilCHFetts nicht berücksichtigt.

Da nun verschiedene Chemiker verschiedene Extraktionszeiten anwenden — Adam drei Stunden, Nilson bei Adams Methode fünf Stunden für ganze Milch und zwölf Stunden für Magermilch, Klein zehn Stunden bei der Sandmethode u. s. w. — ist es erklärlich, dass bei denselben Methoden bedeutende Abweichungen in den Resultaten konstatiert werden können.

Endlich zeigen die obigen Versuche, dass bei fortgesetzter Extraktion immer noch kleine Mengen Fett aus der Milchtrockensubstanz ausgezogen werden können. Dieses fand seine Bestätigung in der Untersuchung der Papierstreifen der Milch I, III, IV nach achtzehnstündiger Extraktion. Wurden nämlich Stücke der Streifen, namentlich solche, auf denen der Milchrückstand in dickerer Lage, im Achatmörser unter Zusatz von Wasser zerrieben, so zeigte die mikroskopische Untersuchung das Vorhandensein von Fettkügelchen. Dasselbe zeigten auch die ausgezogenen Sandextrakte, wiewohl es hier viel schwieriger war, das Objekt zu durchsuchen.

Das Trocknen des Fettes. Den Chemikern, die gewichtsanalytische Bestimmungen des MilCHFettes ausgeführt haben, ist bekannt, dass es nahezu unmöglich, konstantes Gewicht beim Trocknen der Fettproben bei 98 bis 100° C. zu erhalten. Je länger man trocknet, desto schwieriger wird es. Dass dieses einem Verdampfen des Fettes zuzuschreiben ist, zeigt das Auftreten eines starken Geruchs nach Butter während des Trocknens.

Es resultiert bei fortgesetztem Trocknen schliesslich ein weisses, nahezu geruchloses, resp. nach Talg riechendes Fett, was beim Trocknen des gelben nach Butter riechenden Fettes, wie es bei der Sandmethode erhalten wird, zu beobachten ist.

Das Trocknen einer Fettprobe gab folgende Gewichte:

	Probe a	Probe b
Nach 2 Stunden	0,3018 g	0,3314 g
„ 5 „	0,3006 „	0,3296 „
„ 8 „	0,2998 „	0,3288 „
Während 8 St. verdampft	0,0022 g	0,0026 g

Diese Gewichtsabnahme konnte nicht von allmählich entweichenden Ätherverunreinigungen herrühren, da sowohl diese schon nach zwei Stunden Erhitzen hätten entweichen*) müssen, als auch frisch gereinigter Äther zur Verwendung kam.

Nehmen wir nun an, dass das Fett in den ersten zwei Stunden verhältnismässig so viel verdampft wie in den darauf folgenden sechs Stunden, so entsteht ein Verlust von 0,0007 g Fett, das ist bei Verwendung von 10 Milch ein Fehler um 0,007 pCt. oder fast 0,01 pCt.

Wie weit das Verdampfen des Fettes beim Eintrocknen der Milch gehen kann, siehe oben: „Das Eintrocknen.“

Die Reinheit des Fettes. Das Fett, das man durch Extraktion der Milch-Trockensubstanz erhält, ist nur annähernd rein, kann aber unter Umständen sehr unrein werden, wie aus obigen Versuchen hervorgeht.

Das bei der Papiermethode erhaltene Fett ist von grösserer Reinheit, als das beim Eindampfen der Milch in Sand erhaltene.

Die in Frage kommenden Verunreinigungen des Fettes sind:

Milchzucker;

Umwandlungsprodukte desselben;

Milchsäure, und, unter Umständen, in Äther befindliche, verhältnismässig schwerflüchtige Körper;

*) Vgl. S. 62.

Stickstoffhaltige Körper;

Salze.*)

Als Ursachen des Auftretens dieser Körper im Fett in Mengen, welche in Betracht kommen können, sind folgende anzuführen:

Unvollständiges Entwässern;

zu langes Erhitzen bei 100° C.;

Wasser- und Alkoholgehalt des Äthers;

die Löslichkeit des Milchzuckers im Äther.

Zur Prüfung des Fettes auf seine Reinheit gebrauchte ich sein bereits oben erwähntes Verhalten zu CS₂, die Reaktion des Waschwassers und das Verhalten beim Eindampfen mit H₂SO₄, die Veraschung des Fettes in Platinschalen, die mikroskopische Untersuchung des Fettes vor und nach der Lösung in CS₂.

Die Milchsäure wurde teils durch Bleiacetat in alkoholischer Ammoniaklösung,**) teils durch Auftreten von Krystallen nach Neutralisation des Waschwassers mit Kalkwasser und Fällen mit Kohlensäure, Filtrieren und Eindampfen nachgewiesen.

Zum Nachweis stickstoffhaltiger Körper diene das Glühen mit Natronkalk und Einleitung der Dämpfe in Wasser und Prüfen desselben mit Nessler's Reagens unter Einhalten aller Vorsichtsmassregeln.

Die Untersuchung der bei obiger fraktionierter Extraktion erhaltenen Fette lieferte folgende Resultate:

Mit CS ₂ behandelt	{	Klare Lösung: Proben Nr. 1, 4, 7, 10, 13, 19, 20, 21.
		Trübe Lösung: Proben Nr. 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 17, 18, 22.
		Unlösliche Reste: Proben Nr. 14, 15, 11, 12, 17, 18.

*) Nur bei saurer Milch beobachtet.

**) Palm, Fresenius „Ztschr. f. analyt. Chemie“ 1888.

Die für das Auge klare Lösung zeigte unter dem Mikroskop doch feste Partikelchen, die trübe zahlreiche Flocken und weisse, resp. farbige Körner.

Reaktion des Waschwassers { von sämtlichen Proben sauer.

Verhalten des Waschwassers zu Schwefelsäure { Braunfärbung: 3, 9, 19, 20.
Schwarzfärbung: 1. 2. 4, 5, 6, 7, 8,
10, 13, 16, 21, 22.

Die in CS_2 unlöslichen Reste der Proben 11, 12, 14, 15, 17, 18 wurden vollständig mit CS_2 ausgezogen, in etwas Wasser gelöst, wobei keine Fetttropfchen bemerkt werden konnten, zur Trockene eingedampft und gewogen. Die Wägungen ergaben:

		Gewicht	Procenle in Bezug auf Milch
Proben	11	0,0014 g	} 0,024 pCt.
..	12	0,0019 „	
„	14	0,0021 „	} 0,032 ..
„	15	0,0018 „	
„	17	0,0011 „	} 0,019 ..
„	18	0,0009 „	

Die Resultate zeigen mit Hinsicht auf die Löslichkeit in CS_2 , dass man im Anfange der Extraktion reineres Fett als später erhält, das Verhalten zur Schwefelsäure aber weist keinen wesentlichen Unterschied auf, d. h. es wird im Anfange der Extraktion von der fettfreien Trockensubstanz ebenso viel als in den späteren Stadien gelöst, wiewohl die Beimengungen im Vergleich zum extrahierten Fett geringere sind. Ferner ist zu erschen, dass die Fettproben, die unter Verwendung von völlig wasser- und alkoholfreiem Äther erhalten, viel weniger Verunreinigungen aufweisen.

In Fett, mittelst der Papiermethode aus 3 Tage alter, etwas saurer, aber noch nicht geronnener Milch er-

halten, konnte ich durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ Normallauge folgenden Gehalt an freien, wasserlöslichen Säuren — als Milchsäure berechnet — konstatieren.

In Procenten der
angewandten Milch

Milch I . . 0,07 pCt.

„ II . . 0,04 „

Das Fett hatte hierbei ein schönes Aussehen und gelbliche Farbe. Das bei der Kontrollprobe dieser Milchen erhaltene Fett wurde eingeäschert und ergab folgenden Aschengehalt:

Procent von Milch

Milch I . . 0,005 pCt.

„ II . . 0,002 „

Bei Untersuchung nicht saurer Milch habe ich keinen wiegbaren Aschengehalt des Fettes aus 10 g Milch erhalten können. — Bei saurer Milch kann also durch den Säuregehalt ein Fehler bis zu 0,075 — fast 0,01 pCt.! — bedingt werden. Da auch normale Milch einen Säuregehalt — entsprechend 4 ccm $\frac{1}{4}$ normaler Kalilauge — aufweist, kann dadurch vielleicht ein konstanter Fehler verursacht werden.

In drei Fällen, sowohl bei Papier- als Sandmethode, habe ich das Auftreten von stickstoffhaltigen Körpern in dem Fett beobachtet.

In MilCHFett, erhalten bei der Sandmethode, wurde mehrfach durch Waschen mit Wasser und Kochen mit Fehlingscher Lösung Zuckerreaktion erhalten, bei der Papiermethode nur nach unvollständigem Trocknen des Milchrückstandes. Dass jedoch Milchzucker u. a. in kleinen Mengen immer vorhanden sein kann, zeigt das Verhalten des Waschwassers beim Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure. Dass nämlich die Schwarzfärbung auf der Gegenwart genannter Körper beruht, ist wohl kaum zu bezweifeln, und besonders ist die

Schwarzfärbung den beim Eintrocknen der Milch partiell entstehenden Umwandlungsprodukten des Milchzuckers zuzuschreiben.*)

Um festzustellen, wie weit der Milchzucker und seine durch Einwirkung der in Milch vorkommenden Säuren (Milchsäure, Citronensäure) und Phosphate entstehenden Umwandlungsprodukte in Äther löslich sind, habe ich folgende Versuche ausgeführt:

10 ccm einer 5procentigen Lösung von reinem, krystallisiertem Milchzucker wurden mit und ohne Zusätze in reinem, geglühtem Sand im Wasserbade eingedampft, im Luftbade (Wassertrockenschrank) bis zum konstanten Gewicht bei 100° getrocknet, mit reinem Äther**) 3 Stunden extrahiert und der Ätherrückstand nach 100° C. gewogen. Ich erhielt dabei folgende Resultate:

1. Milchzuckerlösung ohne Zusatz.

Extrakt = 0,0006 g, unlöslich in CS_2 , gab mit verdünnter Schwefelsäure starke Schwärzung.

2. Milchzuckerlösung mit Zusatz von 0.01 g reiner Milchsäure und 0.01 g Citronensäure.

Extrakt = 0,0011 g, unlöslich in CS_2 , von schwach saurer Reaktion; Fehlingsche Lösung gab Fällung.

3. Milchzuckerlösung mit Zusatz von 0.01 g Milchsäure, 0.01 g citronensaurem Kalk, 0.02 g Dikalciumphosphat, 0.02 g KCl.

Extrakt = 0,0022 g, gelblich, unlöslich in CS_2 , von saurer Reaktion: H_2SO_4 gab Schwarzfärbung.

Der Zusatz von KCl spielte in letzterem Falle wahrscheinlich eine nicht unbedeutende Rolle, da be-

*) Möglicherweise sind daran noch andere in Milch vorkommende Körper beteiligt, z. B. das von Ritthausen entdeckte, nicht krystallisierende Kohlenhydrat.

**) Entsprechend den Anforderungen der Pharm. Germ.

kanntlich Milchsäure sowie saure Phosphate aus KCl HCl austreiben können.

Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, dass der Milchzucker, resp. durch partielle Umwandlung desselben entstehende Körper, nicht als vollkommen unlöslich bei der Extraktion der Milchrückstände zu betrachten ist, und dass dieses thatsächlich der Fall, zeigen die bereits oben besprochenen fraktionierten Extraktionen.

Was die Natur jener Umwandlungsprodukte anlangt, sind sie wahrscheinlich Dextrose und Galaktose, möglicherweise auch Laktokaramell*) und ein dextrinartiger Körper,**) welche alle verhältnismässig leichter als der Milchzucker selbst in Äther löslich sind. Hierhin gehören vielleicht auch die von mehreren Forschern im Fett, das durch Ätherreaktion erhalten, beobachteten roten Tröpfchen. Ich erhielt ähnliche Tröpfchen in mehreren Fällen beim Lösen des Fettes aus in Sand eingetrockneter Milch in CS₂.

Was das bei der Gewichtsanalyse erhaltene Fett selbst betrifft — abgesehen von allen Beimengungen — erleidet dasselbe aller Wahrscheinlichkeit nach während der Operationen bedeutende Veränderungen, besonders bei der Adamschen Methode. Die bei Trocknen der Papierstreifen eintretende Oxydation ist bereits oben besprochen. In zwei Fällen konnte das Auftreten von freien Fettsäuren bis zu 7—10 pCt. der gewogenen Fettmenge konstatiert werden. Solche bedeutende

*) Bei andauernder Erhitzung von Milchzuckerlösungen, besonders Milch oder von fein verteiltem, festem Milchzucker bei 100°, entstehen grössere Mengen eines braungelben, in Wasser leicht löslichen Körpers von bitterem Geschmack. Diesem Körper schiebt man den Geschmack gekochter Milch zu.

**) Vergl. König, Die Menschl. Nahr.- u. Genussmittel, Art. Milchanalyse.

Mengen konnten bei der Sandmethode niemals nachgewiesen werden. Bei Adams Methode scheint ein Gehalt von ca. 3 pCt. normal zu sein; bei der Sandmethode ist der Gehalt an freien Fettsäuren geringer.

Fassen wir diese Betrachtungen über die Reinheit des Fettes zusammen, so ergibt sich, dass bei beiden gewichtsanalytischen Methoden der Gehalt an Verunreinigungen in dem gewogenen Fett so weit steigen kann, dass der Fettgehalt der Milch bis 0,10 pCt. unrichtig ausfällt. Bei Untersuchung von ganz frischer Milch und bei Verwendung ganz reinen Äthers dürften die Verunreinigungen jedoch kaum 0,05 pCt. erreichen.

Jene durch Verunreinigungen verursachte Erhöhung des Fettgewichts kann einerseits die immer infolge des Zurückbleibens kleiner Fettmengen in der Milchtrockensubstanz, Verdampfen etc., entstehenden Verluste vollständig ausgleichen, — wodurch scheinbar richtige Werte sich ergeben können — andererseits zu hohe resp. zu niedrige Resultate verursachen.

Durch genau gleichförmiges Ausführen der verschiedenen Operationen kann man sehr schöne Übereinstimmungen zwischen den Parallelproben bekommen, besonders mit wasser- und alkoholfreiem Äther, wie z. B. die von mir angeführten Resultate beweisen.*) Was aber den absoluten Wert dieser so erhaltenen Bestimmungen anbetrifft, so dürfte derselbe sich auf Grund der obengenannten vielen Fehlerquellen innerhalb 0,10 pCt. bewegen.

*) Nilson. Chem. Ztg. 1891, 37, erhielt noch bessere Übereinstimmungen, nämlich bis auf 0,005 pCt.

Die Fehlerquellen der Laktokritmethode.

Wie bereits aus den mitgeteilten Untersuchungen über die Laktokritmethode hervorgeht, besitzt diese keine im wesentlichen Grade das Resultat beeinflussende principielle Fehlerquelle. Wenn in den oben angeführten Formeln zur Berechnung der Metallprüfer (Seite 30) einmal die Maxima der für die physikalischen Konstanten erhaltenen Werte, das andere Mal die Minima eingesetzt werden, erhält man zwei Prüfer, die in ihrem Totalinhalt um $\pm 0,08$ pCt. abweichen von dem Inhalt, den ein auf Grund mittlerer Zahlen berechneter Prüfer zeigt.

Im schlimmsten Falle würde hierdurch bei Prüfung von Milch mit

3 pCt. Fett ein Totalfehler von $\pm 0,0011$ pCt.

6 „ „ „ „ „ $\pm 0,0023$ „

entstehen, was also ausserhalb der Möglichkeit der Ablesung liegt. Bei der ausserordentlichen Schärfe, mit der das Volum mittelst Quecksilber bestimmt werden kann, schwanken die Volumina der angefertigten Prüfer ungemein wenig. Es wird nämlich das Volum der Prüfer bis auf 0,001 ccm einjustiert, was entspricht 0,005 ccm Milch, und bei einem Fettgehalt derselben von 3 pCt. einem Fehler von nur $\pm 0,00015$ pCt.

Weit grössere Fehler können bei der Zumessung der Milch entstehen. Da nun ein Laktokritprüfer von gewöhnlicher Grösse 2,2 ccm (= 1,1 ccm Milch) aufnimmt und 10 ccm Milch zugemessen werden, kommt also nur $\frac{1}{9}$ der aufgemessenen Milch in den Prüfer und wird dergestalt ein Abmessungsfehler mit 9 dividiert. Für einen Tropfen — 40 cmm — zuviel oder zu wenig

macht das bei Milch mit 3 pCt. Fettgehalt einen Fehler entsprechend ca. $\pm 0,007$ pCt. Bei Anwendung einer Pipette mit langem, feinem Rohr — s. Fig. II — kann in geübten Händen der Zurechnungsfehler bedeutend reduziert werden.

Ferner verursacht das konstant auftretende weisse Grenzlager der Fettsäule, das auf Grund seines hohen Fettgehalts mitgerechnet werden muss — wie oben erwähnt —*) einen Fehler von $+ 0,006$ bis $+ 0,009$ pCt.

Werden schliesslich alle direkten und indirekten Fehler zusammenaddiert, findet man, dass die Summe nur innerhalb 0,02 bis höchstens 0,03 pCt. variieren kann, wobei natürlich die durch mangelhafte Übung im Ausführen der Untersuchungen entstehenden Fehler nicht berücksichtigt werden.

Man kann also nicht nur mit Recht die Laktokritmethode in Vergleich mit der gewichtsanalytischen Methode stellen, sondern auch die letztere durch sie kontrollieren. Und wenn man bedenkt, dass der Fettgehalt bei den Laktokritprüfern aus 1.1 g^{***}) Milch erhalten wird, bei der Gewichtsanalyse Resultate von gleicher Genauigkeit nur bei Anwendung von ca. 10 g Milch erlangt werden können, wird man zugeben müssen, dass die Laktokritmethode weit empfindlicher ist als die gewichtsanalytischen Methoden. Wenn ferner die zur Ausführung einer Fettbestimmung erforderliche Zeit in Betracht genommen wird, so ergibt sich: Zwei mit dem Apparat vollkommen vertraute, alternierend arbeitende Personen können mit dem gewöhnlichen Meiereilaktokrit 300 Fettbestimmungen^{***}) mit berechneten Prüfern, die eine grössere Sorgfalt erfordern und dafür

*) S. 47.

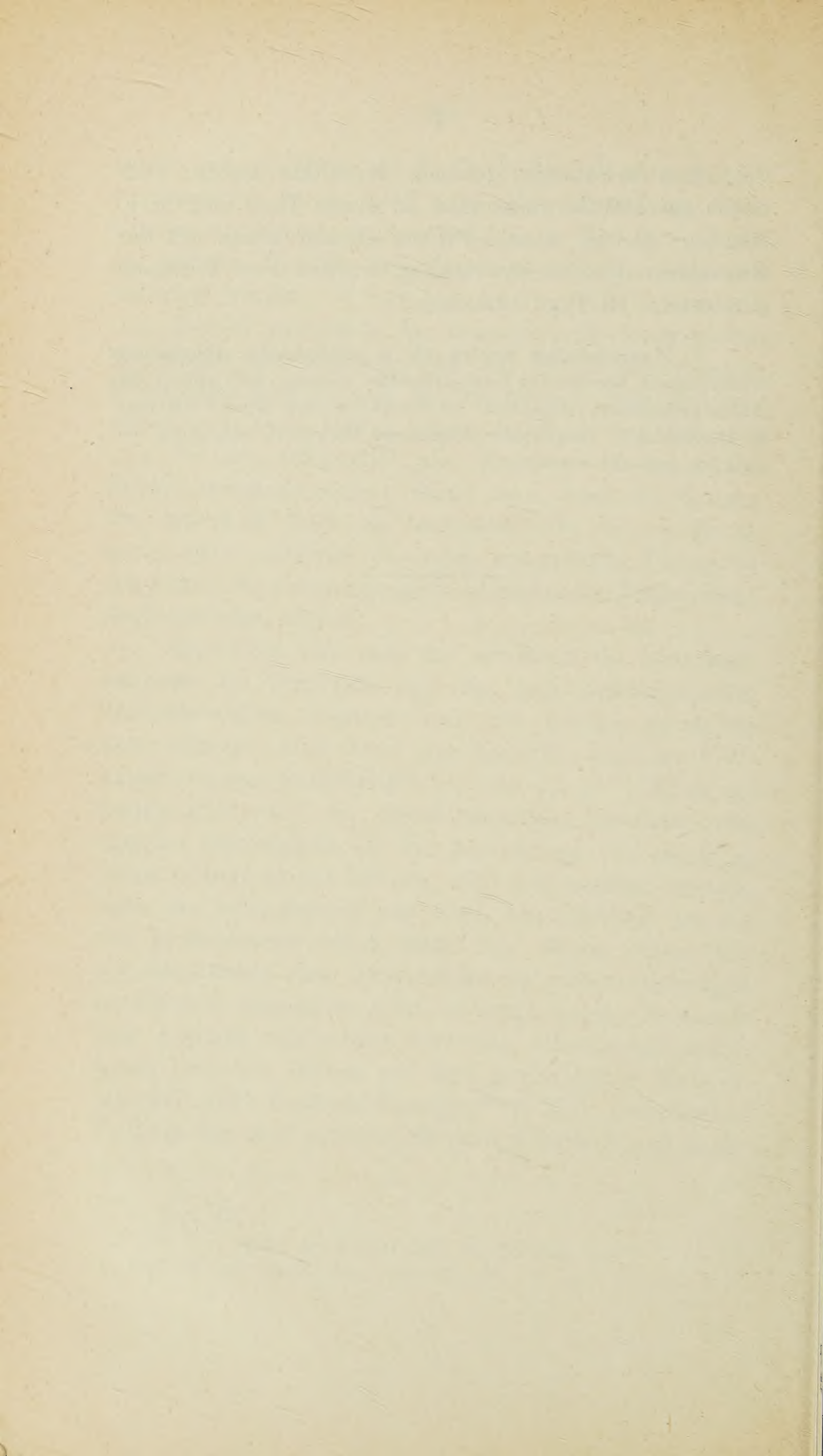
**) Der Inhalt der Prüfer fasst ca. 2.2 cem.

***) Nilson, Chem. Ztg. 1891. No. 37.

die oben erwähnten genauen Resultate geben, vielleicht nur 100 Bestimmungen an einem Tage ausführen. Um eine gleiche Anzahl Proben ebenso genau mit der Gewichtsanalyse zu untersuchen, würden zwei Personen mindestens 10 Tage brauchen.*)

*) Wahrscheinlich werden die in vorstehender Abhandlung beschriebenen berechneten Laktokritprüfer nächster Zeit seitens der Aktiengesellschaft „Separator“ zu Stockholm oder deren Vertretung in Deutschland, Bergedorfer Eisenwerk Bergedorf, allgemein zugänglich gemacht werden.





Thesen.

- I. In der Milch kommen wenigstens zwei verschiedene Eiweissstoffe vor.
 - II. Die Fettkügelchen der Milch sind von einer Hülle umgeben.
-

Vita.

Ich, Martin B. N. Ekenberg, bin geboren den 12. März 1870 in Björkängs församling, Skaraborgslän in Schweden. Meine noch lebenden Eltern sind der ehemalige Fabrikbesitzer Birger Ekenberg und seine Ehefrau Mathilde geb. Toutin. Ich gehöre zur protestantischen Religion. Bis zum 12. Lebensjahre besuchte ich verschiedene Gymnasien des Königreichs und wurde dann vier Jahre lang durch Privatlehrer unterrichtet. Während der Jahre 1886 und 1887 besuchte ich die Vorlesungen der königlichen technischen Hochschule zu Stockholm. Ausserdem war ich zwei Jahre lang Assistent an dem städtischen Handelslaboratorium zu Stockholm.

Von 1890 an bin ich Vorsteher des Privatlaboratoriums von Dr. de Laval und konsultierender Chemiker der Aktiengesellschaft Separator zu Stockholm.

Am 8. Juni 1893 bestand ich das examen rigorosum an der Albertus-Universität zu Königsberg.
